

Universidade Federal de Santa Catarina  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
BIOVITROCERÂMICAS CELULARES DO SISTEMA  $\text{Na}_2\text{O}-$   
 $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$**

**KAROLINE BASTOS MUNDSTOCK**

Florianópolis, março de 2010.



Universidade Federal de Santa Catarina  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
BIOVITROCERÂMICAS CELULARES DO SISTEMA  $\text{Na}_2\text{O}$ -  
 $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Karoline Bastos Mundstock

Florianópolis, março de 2010.

M965o Mundstock, Karoline Bastos

Obtenção e caracterização de biovitrocerâmicas celulares do sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  [tese] / Karoline Bastos Mundstock ; orientador, Dachamir Hotza. - Florianópolis, SC, 2010.

138 p.: ils., grafs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência dos materiais. 2. Engenharia de materiais. I. Hotza, Dachamir. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

CDU 620.1

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
BIOVITROCERÂMICAS CELULARES DO SISTEMA  $\text{Na}_2\text{O}$ -  
 $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$**

Esta Tese foi julgada para a obtenção do Título de Doutora,  
Área de Concentração Cerâmica  
e aprovada em sua forma final pelo Programa  
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. Dachamir Hotza  
Orientador (EQA/UFSC)

Prof. Dr. Antonio Pedro  
Novaes de Oliveira  
Coorientador (EMC/UFSC)

Prof. Dr. Carlos Augusto Silva de Oliveira  
Coordenador - PGMAT

Banca examinadora:

Prof. Dr. Fernando dos Santos  
Ortega  
Membro externo (FEI)

Prof. Dr. Guilherme Mariz de  
Oliveira Barra  
(EMC/UFSC)

Profa. Dra. Cláudia Ângela  
Maziero Volpato (UFSC)

Prof. Dr. Marcio C. Fredel  
(EMC/UFSC)

Prof. Dr. Luismar Marques Porto  
(EQA/UFSC)

Florianópolis, março de 2010.



## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Doutor Dachamir Hotza que acreditou em mim e contribuiu para o fortalecimento deste trabalho. Ao meu co-orientador Doutor Antonio Pedro Novaes de Oliveira pela forma como me apoiou no decorrer deste trabalho, pela prontidão na disponibilidade de atendimento e resolução de problemas, sempre que foi necessário.

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela possibilidade de desenvolver o meu trabalho nos seus laboratórios.

À Capes e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

A todos os meus colegas do curso de Engenharia de Materiais da UFSC, aos colegas e amigos do Cermat pelo apoio e companheirismo, em especial à Elisângela Guzi Moraes e à Ana Paula Marzagão Casadei pelo apoio, incentivo, conselhos e exemplos de ética, moral e caráter.

À minha mãe Núbia e meu irmão Eduardo que sempre estiveram ao meu lado, incentivando-me e ajudando-me nos momentos mais importantes.

Ao meu grande amor e companheiro de todas as horas, Aldrin, que sempre está ao meu lado me incentivando, acreditando na minha capacidade.

Ao Prof. Dr. Mauro Marghetti Laranjeira que nos anos de convivência, muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual.

Ao Prof. Dr. João Cardoso de Lima do Departamento de Física da UFSC pelos ensinamentos sobre difração de raios X e por disponibilizar o seu laboratório sempre que necessário.

Ao Prof. Dr. José Manoel dos Reis Neto, responsável pelo Laboratório de Análises em Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná, que cedeu seu laboratório sempre que necessário para realização de análises sem cobrar nada por isso.

Ao Prof. Dr. Guilherme Barra pela amizade, pelo apoio e pelos ensinamentos.

À Profa. Sizue Otta Rogero do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) pelos ensinamentos e por disponibilizar seu laboratório para realização dos ensaios de citotoxicidade.

À Prof(a). Cristina Siligardi da Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Modena/Itália e à Expert Solutions, Modena/Itália pelas constantes colaborações.

Aos inúmeros professores, amigos aqui não mencionados e alunos de iniciação científica (Murilo Pecinini Botelho, Fabiana Sedina Antunes,

Patrick Koch Savi Mondo e Gabriel de Freitas Nunes) e de intercâmbio internacional (Elisa Comini) que muito contribuíram de uma maneira ou outra, para a realização deste trabalho.



“Um dia você aprende....

... que o tempo não é algo que possa voltar para trás.  
Portanto, plante seu jardim e decore sua alma,  
ao invés de esperar que alguém lhe traga flores...  
Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o  
bem que poderíamos conquistar se não fosse o medo  
de tentar.”

William Shakespeare



## RESUMO

MUNDSTOCK, K. B. **Obtenção e caracterização de biovitrocerâmicas celulares do sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$** . 2010. 141 f. Tese (Doutorado) - Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

Este trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de biovitrocerâmicas celulares para ser utilizadas como material de implante, suporte para o crescimento do tecido ósseo. Foram preparados quatro tipos de vidros do sistema  $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ , os quais foram denominados vidros D, E, F e G. Estes vidros foram obtidos a partir da mistura e fusão de seus precursores, carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), fosfato de amônio dibásico  $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$  e sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Esses vidros foram usados para preparar as biovitrocerâmicas celulares por espumação direta usando  $\text{CaCO}_3$  como agente espumante ou pelo método da réplica usando uma esponja de poliuretano como template. Tanto os vidros como as vitrocerâmicas celulares foram analisados por técnicas de Fluorescência de Raios X (FRX), Análise Térmica Simultânea (TG/DTA), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), medidas de densidade, porosidade e expansão volumétrica. Também foram feitas medidas de resistência mecânica à compressão, análise em Fluido Corpóreo Simulado (SBF) e citotoxicidade. Todas as vitrocerâmicas celulares preparadas apresentaram uma resistência mecânica à compressão entre 3 e 12 MPa, que coincide com os valores do osso trabecular. Além disso, todas as vitrocerâmicas mostraram ser bioativas quando imersas em SBF. A vitrocerâmica preparada com o vidro F, 2% de  $\text{CaCO}_3$  tratada termicamente a  $900^\circ\text{C}$  foi a vitrocerâmica que apresentou as características mais promissoras de acordo com a utilização proposta. A vitrocerâmica celular obtida pelo método da réplica também se mostrou adequada para ser usada como implante, suporte para o crescimento do tecido ósseo, pois além de apresentar poros interconectados maiores que  $100\text{ }\mu\text{m}$  mostrou-se bioativa quando imersa em SBF e não citotóxica quando analisada em meio de cultura de células. Este trabalho pode contribuir com todos aqueles que pretendem obter materiais porosos que possam ser utilizados não só como suporte para o crescimento do tecido

ósseo, mas também como filtros, suportes catalíticos, isolantes térmicos e acústicos, membranas, sensores de gás, material estrutural leve, já que apresenta vários métodos de preparação de materiais porosos e diversas técnicas de caracterização que podem ser utilizadas para caracterizar este tipo de material.

Palavras-chave: Cerâmicas Celulares, Vitrocerâmicas, Biovidros

## ABSTRACT

MUNDSTOCK, K. B. **Obtainment and characterization of the system cellular bioglass-ceramics  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$** . 2010. 141 f. Doctoral Thesis – Postgraduate in Materials Engineering and Science, “Universidade Federal de Santa Catarina” (Santa Catarina Federal University) , Florianópolis, 2010.

The purpose of this study is the obtaintion and characterization of system cellular bio glass-ceramics, so that it can be utilized as material for implants, and favorable to osseal tissue growth. Four types of glass were prepared in the system  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ , named as D, E, F and G glass types. These types of glass were obtained from blending and fusing their precursors, calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ), sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), diammonium hydrogen phosphate [ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ] and silica ( $\text{SiO}_2$ ). These glasses have been utilized for preparing the cellular bioglass-ceramic through direct foaming using  $\text{CaCO}_3$  as forming agent or by the replication method using a PU sponge as a template. The glass as well as the cellular glass-ceramics were analysed applying X-Ray Fluorescence (XRF), Simultaneous Thermal Analysis (TG/DTA), X-Ray Diffraction (XRR), Scanning Electronic Microscope (SEM), X-Ray Dispersive Energy (XDE) porosity density measurements, porosity and volumetric expansion. Mechanical strength under compression was also measured, Simulated Body Fluid (SBF) analysis and cytotoxicity. All the prepared cellular glass-ceramics displayed compression strengths at a range from 3 to 12 MPa which coincide to the trabecular osseal values. Besides this, all the glass-ceramics were displayed as bioactive when immersed in SBF. The glass-ceramic prepared with the F-glass type, which is 2% of  $\text{CaCO}_3$  and thermally treated at (1652°F) [900°C] was that the one presenting the most promising characteristics in compliance with the proposed utilization. The cellular glass-ceramic obtained by the replication method was also proven to be adequate for implantation, favorable to osseal tissue growth, as well as providing interconnected pores larger than 100  $\mu\text{m}$ . It was bioactive when immersed in SBF, and not cytotoxic when analyzed in a cellular culture. This study can also contribute to all those who intend to employ porous materials and may be utilized not only for favoring osseal tissue growth, but also in filters, catalytic supports, thermal insulations, and acoustics, membranes, gas probes,

lightweight structural material; as there are several preparation methods available for porous materials and diverse characterization techniques that can be utilized to characterize this type of material.

Keywords: cellular ceramics, glass-ceramics and bioglass.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

**ATD** - Análise Térmica Diferencial

**C** – constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada e com o calor de condensação do adsorbato ( $\text{m}^{-3}$ )

**d** – densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

**D** - diâmetro do corpo de prova (m)

**DRX** - Difração de Raios X.

**DSC** - *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Exploratória Diferencial)

**EDX** - Energia Dispersiva de Raios X

**FDA** - *Food and Drug Administration*

**FRX** – Fluorescência de Raios X

**h** - altura do corpo de prova (m)

**ISO** - *International Organization for Standardization* (Organização Internacional para a padronização)

**IUPAC** - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

**IV** - Espectroscopia no Infravermelho

**m** – massa (g)

**MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura

**N<sub>m</sub>** – número de moléculas

**ONU** - Organização das Nações Unidas

**P** – pressão do gás na temperatura do experimento (Pa)

**P<sub>c</sub>** - carga máxima atingida no momento da ruptura (N)

**P<sub>0</sub>** – pressão de saturação do gás (Pa)

**PS** – poliestireno

**PU** - poliuretano

**PVA** – poli(álcool vinílico)

**PVC** – poli(cloreto de vinila)

**SBF** - *Simulated Body Fluid* (Fluído Corpóreo Simulado)

**S<sub>g</sub>** – área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

**S<sub>m</sub>** – área de uma molécula de gás adsorvida na monocamada ( $\text{m}^2$ )

**ATG** - análise termogravimétrica

**T<sub>c</sub>** - temperatura de cristalização

**T<sub>f</sub>** - temperatura de fusão

**T<sub>g</sub>** - *Glass Transition Temperature* (Temperatura de transição vítrea)

**σ** - tensão de ruptura (Pa)

**v** – volume ( $\text{cm}^3$ )

**V** – volume de gás adsorvido ( $\text{m}^3$ )

**V<sub>i</sub>** - volume após conformação e secagem (cm<sup>3</sup>)

**V<sub>m</sub>** – volume de gás correspondente à monocamada (m<sup>3</sup>)

**V<sub>f</sub>** - volume após a queima (cm<sup>3</sup>)

**ATCC** – American Type Culture Collection

**MEM** – Meio mínimo Eagle

**SFB** – Soro fetal bovino

**PBS** – Tampão fosfato-salina



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Estrutura do osso longo caracterizando a região trabecular e cortical (CURLYGIRL, 2007; GEOCITES, 2007).	32
Figura 2.2 - Diagrama ternário evidenciando a região de bioatividade dos vidros segundo Hench com 6% em massa de $P_2O_5$ (HENCH e ANDERSON, 1993 in GUANABARA, 2003).	38
Figura 3.1 - a) Estrutura típica de sólidos cristalinos, b) Estrutura vítrea caracterizada pela desordem estrutural (BARSOUM, 1997).	47
Figura 3.2 - Difratoograma de raios X de materiais a) cristalinos e b) amorfos (BUENO, 1999).	47
Figura 3.3 - Variação do volume específico em função da temperatura (NAVARRO, 1991).	49
Figura 3.4 - Representação esquemática das correntes de convecção em um tanque com chama direta.	53
Figura 3.5 - Esquema representando as curvas de análise térmica diferencial (ATD) e de retração térmica linear (RTL) de um compacto de pós vitrocerâmico hipotético (OLIVEIRA e MONTEDO, 2007).	57
Figura 4.1 - Fluxograma mostrando as principais etapas para obtenção dos vidros.	62
Figura 4.2 - a) Difratoogramas de raios X do vidro D.	67
Figura 4.3 - a) Curvas resultantes das ATG e ATD do vidro vidro G.	67
Figura 4.4 - Difratoogramas do vidro G tratado termicamente a diferentes temperaturas por 1h.	68
Figura 4.5 - a) Curvas de dilatação térmica do vidro D, b) vidro E, c) vidro F e d) vidro G.	70

Figura 5.1 - Etapas para obtenção das vítrocerâmicas celulares preparadas por espumação direta.....	80
Figura 5.2 - Fotografia do molde utilizado para preparar os corpos de prova na forma de cilindros.....	81
Figura 5.3 - Variação da expansão volumétrica das vitrocerâmicas celulares preparadas com os vidros a) D, b) E, c) F e d) G em função da temperatura de tratamento térmico e porcentagem de $\text{CaCO}_3$ .....	85
Figura 5.5 - Densidade relativa das vitrocerâmicas celulares, a) preparadas com o vidro D, b) vidro E, c) vidro F e d) vidro G. ....	89
Figura 5.6 - Porosidade das vitrocerâmicas celulares, a) preparadas com o vidro D, b) vidro E, c) vidro F e d) vidro G. ....	90
Figura 5.7 - Difrátogramas das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro D tratadas termicamente a 800, 900 e 1000°C por 1h. ....	92
Figura 5.8 - Difrátogramas das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro E tratadas termicamente a 800, 900 e 1000°C por 1h. ....	92
Figura 5.9 - Difrátogramas das vitrocerâmicas celulares preparadas com os vidros F tratadas termicamente a 800, 900 e 1000°C por 1h. ....	93
Figura 5.10 - Difrátograma das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro G tratadas termicamente a 800, 900 e 1000°C por 1h. ....	94
Figura 5.11 - Micrografias (MEV) das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro D, 5% de $\text{CaCO}_3$ e tratamento térmico a a) 800°C por 1 h com aumento de 30x, b) 800°C por 1 h com aumento de 500x, c) 900°C por 1 h com aumento de 30x, d) 900°C por 1 h com aumento de 500x, e) 1000°C com aumento de 30x, f) 1000°C com aumento de 500x. ....	96
Figura 5.12 - Micrografias (MEV) das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro E, 2% de $\text{CaCO}_3$ e tratamento	

térmico a a) 800°C por 1 h com aumento de 30x, b) 800°C por 1 h com aumento de 500x, c) 900°C por 1 h com aumento de 30x, d) 900°C por 1 h com aumento de 500x, e) 1000°C por 1 h com aumento de 30x, f) 1000°C por 1 h com aumento de 500x.....	97
Figura 5.13 - Micrografias (MEV) das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro F, 5% de $\text{CaCO}_3$ e tratamento térmico a a) 800°C por 1 h com aumento de 30x, b) 800°C por 1 h com aumento de 500x, c) 900°C por 1 h com aumento de 30x, d) 900°C por 1 h com aumento de 500x, e) 1000°C por 1 h com aumento de 30x, f) 1000°C por 1 h com aumento de 500x.....	99
Figura 5.14 - Micrografias (MEV) das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro G, 3% de $\text{CaCO}_3$ e tratamento térmico a a) 800°C por 1 h com aumento de 30x, b) 800°C por 1 h com aumento de 500x, c) 900°C por 1 h com aumento de 30x, d) 900°C por 1 h com aumento de 500x, e) 1000°C por 1 h com aumento de 30x, f) 1000°C por 1 h com aumento de 500x...	100
Figura 6.1 - Etapas de preparação da vitrocerâmica celular.	109
Figura 6.2 - Micrografia (MEV) da esponja polimérica de poliuretano.....	112
Figura 6.3 - Distribuição do tamanho de partícula do pó vítreo submetido ao processo de moagem durante 72h.....	114
Figura 6.4 - Distribuição do tamanho de partícula do pó vítreo submetido ao processo de moagem durante 168 h.....	114
Figura 6.5 - Reograma das suspensões preparadas a) com o vidro E com tamanho médio de partícula de 10 $\mu\text{m}$ , b) com tamanho médio de partícula de 6 $\mu\text{m}$ . ....	116
Figura 6.6 - Curvas de retração linear (RL) e da derivada primeira da RL do vidro E com tamanho médio de partícula de 10 $\mu\text{m}$ . ....	118
Figura 6.7 - Curva de variação volumétrica do vidro E, resultante da análise de dilatometria ótica.....	120
Figura 6.8 - Curva de análise térmica diferencial do pó vítreo E, indicando a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a	

temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e a temperatura de fusão ( $T_f$ ). .....	121
Figura 6.9 - Micrografias (MEV) das vitrocerâmicas preparadas com o vidro E com tamanho de partícula de 10 $\mu\text{m}$ tratadas a a) 700°C e b) 725°C, durante 3h. ....	122
Figura 6.10 - Micrografias (MEV) das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro E com tamanho de partícula de 6 $\mu\text{m}$ tratadas a a) 665°C, b) 700°C e c) 725°C por 3 h. ....	123
Figura 6.11 - Variação da densidade relativa em função da temperatura e a variação da porosidade em função da temperatura das vitrocerâmicas celulares preparadas com tamanho de partícula de 6,4 $\mu\text{m}$ . ....	124
Figura 6.12 - Curva típica de força-deformação para a vitrocerâmica celular sob compressão. ....	125
Figura 6.13 - Resistência à compressão das vitrocerâmicas celulares em função da temperatura e do tempo de sinterização. ....	126
Figura 7.1 - Diluição seriada 1:2 dos extratos. ....	140
Figura 7.2 - Esquema resumido do procedimento do ensaio de citotoxicidade. ....	142
Figura 7.3 - Esquema de aplicação das amostras na microplaca com 96 poços. ....	143
Figura 7.4 - Micrografias (MEV) das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro a) D, b) E, c) F e d) G pelo método de espumação direta e tratamento térmico a 1000°C por 1 h, imersos em SFB durante 15 dias. ....	144
Figura 7.5 - Micrografias (MEV) da vitrocerâmica preparada com o vidro E pelo método da réplica imersa em SBF durante a) 7 dias, b) 14 dias, c) 21 dias e d) 28 dias. ....	145
Figura 7.6 - Curvas de viabilidade celular do ensaio de citotoxicidade das amostras do pó do vidro D e do pó do vidro E. ....	147
Figura 7.7 - Curvas de viabilidade celular do ensaio de citotoxicidade das amostras do vidro E e da vitrocerâmica celular preparada com o vidro E a 660°C. ....	148

Figura 7.8 - Ensaio de citotoxicidade da vitrocerâmica celular preparada com o vidro E pelo método da réplica.....	149
Figura 7.9 - Ensaio de citotoxicidade do vidro E na forma de cilindro depois de imerso em SBF e da vitrocerâmica celular preparada com o vidro E pelo método da réplica na forma de cilindro depois de imersa em SBF.....	150

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Propriedades mecânicas do osso cortical e trabecular. (STROGANOVA et al. 2003, KOKUBO, 2003).	33
Tabela 3.1- Fatores empíricos para o cálculo aditivo da densidade e da tensão superficial de vidros.....	51
Tabela 3.2 - Acidobasicidade Característica. ....	52
Tabela 3.3 - Fatores $\sigma$ de Appen para o cálculo da tensão superficial em $\text{N.m}^{-1}$ de vidros de silicato a $1300^{\circ}\text{C}$ , com composições em percentagens molares. ....	54
Tabela 3.4- Coeficiente de expansão térmica dos óxidos presentes nos vidros silicatos segundo Appen.....	55
Tabela 4.1 - Composições químicas ponderais dos vidros. ....	63
Tabela 4.2 - Composições químicas molares dos vidros.....	63
Tabela 4.3 - Composição química dos vidros obtida por análise de fluorescência de raios X dada em porcentagem em massa.	65
Tabela 4.4 - Densidade real dos vidros D, E, F e G. ....	71
Tabela 5.1 - Viscosidade ( $\eta$ ) de vidros $\text{CaO-SiO}_2$ (BANSAL e DOREMUS, 1986). ....	87
Tabela 5.2 - Densidade aparente em $\text{g/cm}^3$ das vitrocerâmicas celulares preparadas com os vidros D, E, F e G. ....	88
Tabela 5.3 - Resultados de resistência mecânica à compressão das vitrocerâmicas celulares e seus respectivos desvios padrão (DP).....	101
Tabela 6.1 - Parâmetros estruturais utilizados para a caracterização da esponja polimérica (GIBSON e ASHBY, 1997). ....	113
Tabela 7.1 - Concentrações das espécies químicas, em $\text{mmol/L}$ , das soluções simuladas em comparação com o plasma sanguíneo (modificada de MARQUES, 2003). ....	133
Tabela 7.2 - Composição química do SBF (FINISE, 2001). .	139

## SUMÁRIO

RESUMO .....	xi
ABSTRACT .....	xiii
CAPÍTULO 1 – Introdução .....	26
1.1 – Descrições do problema e justificativa .....	26
1.2 - Objetivos do trabalho .....	27
1.2.1 - Objetivo geral .....	27
1.2.2 - Objetivos específicos .....	27
1.3 – Estrutura do trabalho .....	28
1.4 – Referências .....	29
CAPÍTULO 2 – Tecido Ósseo e Biomateriais .....	31
2.1 – Conceitos e propriedades do tecido ósseo .....	31
2.2 – Uso de enxerto ósseo .....	34
2.3 – Biomateriais .....	34
2.4 – Biovidros .....	36
2.5 – Referências .....	39
CAPÍTULO 3 – Vidros e Vitrocerâmicos .....	46
3.1 – Vidros .....	46
3.2 – Vitrocerâmicos .....	55
3.3 – Referências .....	58
CAPÍTULO 4 – Obtenção e Caracterização de Vidros e Vitrocerâmicos do Sistema $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ .....	61
4.1 – Materiais utilizados .....	62
4.2 – Preparação dos vidros .....	62
4.3 – Métodos de caracterização dos vidros .....	63
4.3.1 – Fluorescência de raios X .....	63
4.3.2 - Difratometria de raios X .....	64
4.3.3 - Análise térmica simultânea .....	64
4.3.4 – Análise dilatométrica .....	64
4.3.5 – Densidade real .....	64
4.4 – Resultados e discussão .....	65
4.4.1 – Fluorescência de raios X .....	65
4.4.2 – Difração de raios X .....	66
4.4.3 – Análise térmica simultânea .....	67

4.4.4 – Análise dilatométrica .....	69
4.4.5 – Densidade real .....	71
4.5 – Conclusões .....	72
4.6 – Referencias .....	73
CAPÍTULO 5 – Obtenção e Caracterização de Vitrocerâmicas	
Celulares por Espumação Direta .....	75
5.1 – Desenvolvimento dos materiais celulares.....	75
5.2 – Preparo de espumas vitrocerâmicas.....	76
5.3 - Agentes espumantes .....	78
5.4 – Materiais e métodos .....	79
5.4.1 – Materiais utilizados.....	79
5.4.2 – Preparação das vitrocerâmicas celulares .....	80
5.4.3 – Métodos de caracterização das vitrocerâmicas celulares .....	81
5.5 – Resultados e discussão.....	83
5.5.1 - Expansão volumétrica .....	84
5.5.2 – Densidade e porosidade .....	87
5.5.3 - Difração de raios X.....	91
5.5.4 – Análise microestrutural.....	95
5.5.5 - Resistência mecânica à compressão .....	101
5.6 – Conclusões .....	102
5.7 - Referências .....	103
CAPÍTULO 6 - Obtenção e Caracterização de Vitrocerâmicas	
Celulares pelo Método da Réplica.....	106
6.1 – Método da réplica .....	106
6.2 - Materiais e Métodos .....	108
6.2.1 - Materiais utilizados .....	108
6.2.2 – Preparação da vitrocerâmica celular .....	108
6.2.3 – Métodos de caracterização das vitrocerâmicas celulares .....	110
6.3 – Resultados e discussão.....	112
6.3.1 – Análise microestrutural.....	112
6.3.2 - Distribuição do tamanho de partícula.....	113
6.3.3 - Comportamento reológico .....	115
6.3.4 – Análise térmica .....	117



6.3.5 – Microscopia eletrônica de varredura .....	121
6.3.6 – Densidade .....	124
6.3.7 - Resistência mecânica .....	125
6.4 - Conclusões .....	127
6.5 - Referências.....	127
CAPÍTULO 7 - Ensaio de Degradação em SBF e Análise de Citotoxicidade .....	131
7.1 - Teste de desintegração em Fluido Corpóreo Simulado (SBF) .....	131
7.2 – Análise de citotoxicidade .....	136
7.3 - Materiais e métodos .....	138
7.3.1 – Preparação do SBF .....	138
7.3.2 – Análise de Bioatividade .....	139
7.3.3 – Ensaio de Citotoxicidade.....	139
7.4 - Resultados e discussão.....	143
7.4.1 – Análise de bioatividade .....	143
7.4.2 – Ensaio de Citotoxicidade.....	146
7.5 – Conclusões .....	152
7.6 – Referências .....	153
CAPÍTULO 8 – Conclusão Geral .....	160

## **CAPÍTULO 1 – Introdução**

### **1.1 – Descrições do problema e justificativa**

Este trabalho visa à obtenção de biovitrocerâmicas biocompatíveis para serem utilizadas como material de implante substituto do tecido ósseo.

O tecido ósseo possui como principais funções à proteção dos órgãos internos e à sustentação do corpo. Quando uma perda significativa de tecido ósseo ocorre como resultado de trauma ou da extirpação de tecido doente ou canceroso, a cura total ocorre apenas com a ajuda de enxertos implantados. Estes enxertos podem ser de origem humana, animal ou sintética. Os enxertos de origem humana do próprio paciente são denominados autoenxerto, os enxertos de origem humana, mas de um doador, ou seja, quando se recorre a um banco de ossos, são chamados homoenxertos e os de origem animal são chamados xenoenxertos (OLIVEIRA et al.; 2007).

No caso do autoenxerto nem sempre é possível retirar do próprio paciente a quantidade de tecido necessária para restaurar a cavidade defeituosa e no caso do homoenxerto e do xenoenxerto é grande o risco de transmissão de doenças através do uso de enxertos contaminados. Estes fatores fazem com que se tenha uma grande demanda de produtos sintéticos que possam ser aplicados como materiais de implante substituto do tecido ósseo (SANTOS, 2002).

Em alguns testes os biovidros, mostraram-se bastante superiores aos outros materiais usados como implante propiciando a reparação total do defeito depois de implantados (CRUZ et al., 2006). Além disso, apresentam uma grande vantagem, não precisam ser substituídos depois de implantados como é o caso dos implantes metálicos. Mas, a sua forma de aplicação é muito importante. Quando implantado na forma de particulado pode migrar através do sistema linfático e quando implantado na forma sólida pode não ocorrer uma boa fixação do biovidro implantado com a matriz óssea (GUTIERRES et al., 2006).

Como o biovidro é um material bioativo e pode induzir o crescimento do tecido ósseo neste trabalho este material foi preparado na forma celular, com poros ou células interconectadas com diâmetros maiores que 100 µm. Desta forma, a estrutura favorecerá a entrada das

células e o crescimento de tecido ósseo entre os poros (células) do biovidro promovendo assim um melhor ancoramento do implante (SEPULVEDA & HENCH, 2002).

Primeiramente foram preparados vidros baseados no Bioglass 45S5, desenvolvido por Hench, variando a concentração de CaO e Na<sub>2</sub>O afim de avaliar o efeito da concentração destes óxidos nas propriedades dos biovidros. A partir destes vidros foram preparadas estruturas celulares pelo método de espumação direta e pelo método da réplica visando a aplicação do material como substituto do tecido ósseo. Além de uma estrutura porosa pretendíamos obter uma fase cristalina a base de fosfato de cálcio para que o material tivesse uma bioatividade e biocompatibilidade mais elevada.

Deve-se salientar que tentativas de reproduzir a estrutura porosa do tecido ósseo encontram-se ainda limitadas pelo fato da resistência mecânica dos materiais fabricados artificialmente ser muito baixa (TANCRED et al., 1998; YUAN et al., 1999). Muitos materiais porosos disponíveis comercialmente e estudados são feitos com materiais a base de fosfatos de cálcio e apresentam porosidade elevada, no entanto, sem comunicação dos poros, o que inviabiliza o crescimento de tecido no interior do implante (TAKEMOTO et al., 2005). Outros materiais desenvolvidos com propriedades adequadas não tiveram sua bioatividade e biocompatibilidade comprovada.

## **1.2 - Objetivos do trabalho**

### **1.2.1 - Objetivo geral**

Desenvolver uma nova biovitrocerâmica celular do sistema SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com poros abertos e interconectados e com diâmetro maior que 100 µm que possa ser utilizada como material de implante, como suporte para o crescimento do tecido ósseo.

### **1.2.2 - Objetivos específicos**

- Preparar vidros variando a concentração de fundentes (Na<sub>2</sub>O e CaO) a fim de avaliar a sua influência;

- Determinar a influência da concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  nas propriedades dos vidros;
- Determinar as fases presentes nos vidros obtidos após o tratamento térmico dos mesmos;
- Produzir vitrocerâmicas celulares a partir dos vidros obtidos pelo método da espumação direta usando  $\text{CaCO}_3$  como agente espumante e pelo método da réplica utilizando como “template” uma esponja de PU;
- Estudar o efeito das variáveis de processamento das vitrocerâmicas celulares produzidas tanto pelo método da espumação direta como pelo método da réplica sobre a macroestrutura e propriedades das estruturas;
- Caracterizar o material obtido quanto à sua composição química, densidade; porosidade, diâmetro de poros e resistência mecânica;
- Realizar ensaios em Fluido Corpóreo Simulado (SBF); e
- Realizar testes gerais de toxicidade.

### **1.3 – Estrutura do trabalho**

Este trabalho está estruturado em sete capítulos. No primeiro capítulo faz-se uma breve introdução sobre o tema estudado, procurando justificar o desenvolvimento do mesmo e apresentar os objetivos gerais e específicos. O segundo capítulo descreve alguns conceitos sobre o tecido ósseo e fala sobre tipos de biomateriais que são utilizados para substituir este tipo de tecido. No terceiro capítulo são abordados aspectos teóricos fundamentais e específicos sobre materiais vítreos. O quarto capítulo fala sobre o processamento e a caracterização dos materiais vítreos preparados neste trabalho. O quinto capítulo fala sobre o método de obtenção e caracterização das vitrocerâmicas celulares por espumação direta. O sexto capítulo fala sobre a obtenção e caracterização da vitrocerâmica celular obtida pelo método da réplica e o sétimo capítulo fala sobre os ensaios em SBF e os ensaios de citotoxicidade realizados para caracterizar as vitrocerâmicas celulares preparadas neste trabalho.

## 1.4 – Referências

CHEUNG, H. Y.; LAU, K. T.; LU, T. P.; HUI, D. A critical review on polymer-based bio-engineered materials for arcabouçodevelopment. **Composites**, v. 38, n. 3, p. 291–300, 2007.

CRUZ, A. C. C.; SILVA, J. C. Z.; PILATTI, G. L.; SANTOS, F. A. Utilização de vidros Bioativos como Substitutos Ósseos: Revisão de Literatura, **Revista de Odontologia da Universidade Cidade de São Paulo**, São Paulo, v. 18, n. 3, p. 287-295, set/dez. 2006.

GUTIERRES, M.; LOPES, M. A.; HUSSAIN, N. S.; CABRAL, A. T.; ALMEIDA, L.; SANTOS, J. D. **Substitutos Ósseos** Conceitos Gerais e Estado Actual. Arquivos de Medicina, v. 19, n. 4, p. 153 – 162, 2006.

OLIVEIRA, A. A. R.; OLIVEIRA, J. E.; ORÉFICE, R. L.; MANSUR, H. S.; PEREIRA, M. M. Avaliação das Propriedades Mecânicas de Espumas Híbridas de Vidro Bioativo/Álcool Polivinílico para Aplicação em Engenharia de Tecidos. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 1, p. 140 – 149, 2007.

SANTOS, L. A.; **Desenvolvimento de Cimento de Fosfato de Cálcio para Uso na Área Médico-Odontológica**, 2002. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas – SP, 2002.

SEPULVEDA, P.; HENCH, L. L. Bioactive Hierarchical Structures for Genetic Control of Bone Morphogenesis. **Materials Research**, v. 5, n.3, p. 243-246, 2002.

TAKEMOTO, M.; FUJIBAYASHI, S.; NEO, M.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. Mechanical properties and osteoconductivity of porous bioactive titanium. **Biomateriais**.v. 26, n. 30, p. 6014-6023, 2005.

TANCRED, D.C.; MC COMARCK, B. A. O.; CARR, A. J. A synthetic bone implant macroscopically identical to cancellous bone. **Biomateriais**, v. 19, n. 24, p. 2303-2311, 1998.

WHANG, K.; THOMAS, C. H.; HEALY, K. E.; NUBER, G. A novel method to fabricate bioabsorbable arcabouços. **Polymer**, v. 36, n. 4, p. 837-842. 1995.

YUAN, H.; KENJI KURASHINA, JOOST D. de BRUIJN, YUBAO LI, K. de GROT, XINGDOG ZHANG. A preliminary study on osteoinduction of two kinds of calcium phosphate ceramics. **Biomateriais**, v.20, n. 19, p. 1799-1806, 1999.

YONEDA, M.; TERAU, H.; IMAI Y.; OKADA, T.; NOZAKI, K.; INOUE, H.; MIYAMOTO, S.; TAKAOKA, K. Repair of an intercalated long bone defect with a syntetic biodegradable bone-inducing implant. **Biomaterials**, v. 26, n. 25, p. 5145-5152, 2005.

## CAPÍTULO 2 – Tecido Ósseo e Biomateriais

Neste Capítulo serão apresentados alguns conceitos e propriedades do tecido ósseo e dos materiais que podem ser utilizados para substituir este tipo de tecido no caso de uma fratura.

### 2.1 – Conceitos e propriedades do tecido ósseo

O tecido ósseo inicia sua formação na sétima semana embrionária e continua desenvolvendo-se, remodelando e desempenhando funções estruturais e metabólicas pelo resto da vida do indivíduo. Suas funções incluem o suporte do corpo e a proteção dos órgãos internos. Também funcionam como alavancas rígidas para a realização dos movimentos mediante uma ação muscular (SHIMANO, 2006).

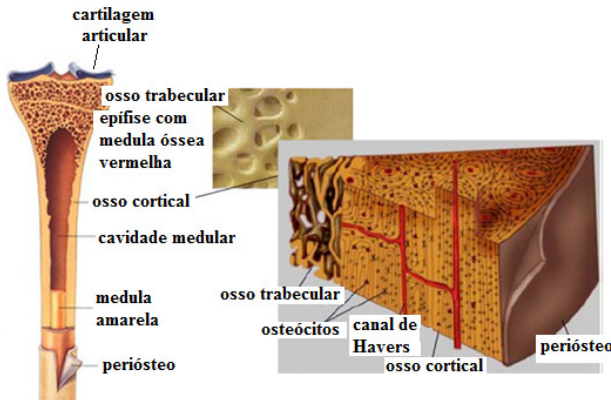
O osso é composto por uma fase inorgânica constituída basicamente por hidroxiapatita que representa entre 60 e 70% do seu peso, substâncias orgânicas constituídas por colágeno, proteínas não-colagênicas, lipídios e outras macromoléculas que representam entre 20 e 25% do seu peso, e água, cuja concentração varia entre 5 e 8% (BOSTROM et al., 2000; KHAN et al., 2001).

O osso apresenta uma estrutura lamelar, organizada de forma trabecular (esponjosa) ou cortical (compacta). Essa estrutura lamelar é composta por uma malha de lamelas concêntricas regularmente distribuídas ao redor de canais ramificadores (canais de Havers) por onde circulam os vasos nutritivos. Esses canais se ramificam e comunicam-se com o exterior ou com a medula óssea, através de canalículos conhecidos como canais de Volkmann (TUREK, 1991).

O osso trabecular apresenta uma porosidade interconectada entre 50 e 90% e é encontrado na epífise dos ossos (TORO, 2005). Na sua superfície, o número de células por unidade de volume é maior do que no osso cortical, o que determina sua maior atividade metabólica (MARINHO, 1995).

O osso cortical se encontra na parte superficial dos ossos e é encontrado como revestimento de todos os ossos do nosso organismo. É esta região que suporta as diferentes cargas e forças de tração e compressão exercidas sobre o osso.

A Figura 2.1 apresenta a estrutura de um osso longo, onde se pode observar a estrutura das lamelas, da região cortical e a porosidade da região trabecular (CARRO, 1998; LIRANI, 2004).



**Figura 2.1- Estrutura do osso longo caracterizando a região trabecular e cortical (CURLYGIRL, 2007; GEOCITES, 2007).**

As propriedades do tecido ósseo variam ponto a ponto, devido à proporção das diversas substâncias que o constituem e mudam de acordo com as diferentes partes do esqueleto. Estas propriedades também variam de acordo com a idade do indivíduo e algum tipo de enfermidade, pois ao longo da vida, ocorre a remodelação deste tecido em todo o esqueleto, permitindo que ele seja continuamente renovado (KHAN et al., 2001). Esse processo ocorre por dois ciclos acoplados, a reabsorção e a formação, determinados pela seqüência “ativação - reabsorção – formação”.

Durante a formação do osso, certas células denominadas osteoblastos secretam a fase polimérica da matriz extracelular (colágeno) e depois se transformam em osteócitos. Os cristais de fosfato de cálcio são depositados sobre este tecido osteóide, formando assim a matriz óssea. Os osteócitos estão localizados em cavidades ou lacunas dentro da matriz óssea. Destas lacunas, formam-se canalículos que se dirigem para outras lacunas, tornando assim a difusão de nutrientes possível, graças à comunicação entre os osteócitos, os quais têm um papel fundamental na manutenção da integridade da matriz óssea (CARRO, 1998; TORO, 2005). Os osteoclastos são as células



responsáveis pela reabsorção óssea que se caracteriza por serem células de grande tamanho (diâmetro entre 20 a 100  $\mu\text{m}$ ) e pela sua multiplicidade de núcleos.

Após a ativação, os osteoclastos formam a lacuna de reabsorção. Uma vez terminada essa fase, os pré-osteoblastos migram para a cavidade, diferenciam-se em osteoblastos e iniciam a formação da matriz óssea. A mineralização da matriz ocorre somente vários dias após sua síntese e, durante esse processo, os osteoblastos serão enclausurados, transformando-se em osteócitos (BARON, 1996; ERIKSEN et al., 1994).

Como foi descrito neste trabalho o tecido ósseo é constituído por diferentes níveis de estruturas, a macroestrutura dividida em osso trabecular e osso cortical e a microestrutura constituída pelos sistemas de Havers, *osteons* e trabéculas simples dentre outras estruturas. Como estas estruturas estão orientadas de forma irregular, porém organizada afetam as propriedades do tecido ósseo e fazem com que o osso seja um material heterogêneo e anisotrópico (RHO et al., 1998).

O osso deve suportar tensões de diferentes tipos, devido às diversas atividades de um indivíduo, como tensões de compressão, tração e cisalhamento (COWIN, 1991). Na Tabela 1 são mostrados alguns valores de resistência mecânica do osso cortical e trabecular, mas vale salientar que os valores mostrados dependem das condições do ensaio (COWIN et al., 1987; COWIN, 1991; ONTAÑÓN et al., 2000).

**Tabela 2.1- Propriedades mecânicas do osso cortical e trabecular. (STROGANOVA et al. 2003, KOKUBO, 2003).**

Osso	Resistência (MPa)			Módulo de elasticidade, E (GPa)
	Compressão	Tração	Flexão	
Compacto longitudinal	100-230	78-150	50-150	7-30
Compacto transversal	106-133	51 – 56	-	-
Trabecular	2-12	-	-	0,05-0,5

## **2.2 – Uso de enxerto ósseo**

Nas situações de extenso déficit ósseo ou quando é necessário diminuir tempo e morbidade cirúrgica, o uso de enxertos ósseos deve ser considerado. Estes enxertos podem ser de origem animal ou humana ou podem ser de materiais sintéticos como polímeros, cerâmicas ou metais, usados na forma de cimentos, grânulos ou estruturas tridimensionais.

Quando o tecido é de origem humana pode ser denominado autoenxerto ou aloenxerto. O autoenxerto refere-se ao transplante do tecido ósseo que utiliza como doador o próprio paciente que necessita do enxerto. Mas, sua aplicação está limitada a cada caso em particular, ao estado de saúde do paciente, à localização e ao tamanho do defeito ósseo (FEOFILOFF & GARCIA, 1996). O aloenxerto é definido como o transplante de tecido entre indivíduos da mesma espécie, ou seja, recorre-se a um banco de ossos para realizar o reparo do tecido ósseo danificado. Neste caso, há riscos de reações imunológicas e contaminações (SANTOS, 2002; FEOFILOFF & GARCIA, 1996). Mesmo assim, muitos médicos preferem este tipo de enxerto, pois neste caso é possível obter maiores quantidades de enxerto (TORO, 2005). O xenoenxerto refere-se ao transplante de tecido entre espécies diferentes. Um exemplo desta técnica é o uso de tecido ósseo de origem bovina. Neste caso, as desvantagens são basicamente as mesmas do aloenxertos.

Muitas vezes, esses reparos ósseos, sejam eles autoenxertos, aloenxertos ou xenoenxertos, requerem dispositivos de fixação interna e/ou externa elaborados a partir de materiais com propriedades mecânicas superiores as do material enxertado, para suportar as cargas elevadas durante o período de consolidação do osso. Os dispositivos de fixação interna são constituídos de hastes intramedulares e as associações de placas e parafusos e os de fixação externa consistem na colocação de uma estrutura semelhante a uma armação, com fios metálicos, cavilhas ou ambos (GUGENHEIM, 2005).

## **2.3 – Biomateriais**

Um biomaterial, do ponto de vista formal, é definido como sendo uma substância ou uma combinação de substâncias, não tóxica, de natureza sintética ou natural, que pode ser utilizada para melhorar, aumentar ou substituir, parcialmente ou inteiramente, tecidos ou órgãos (PARK, 1984; WILLIAMS, 1987).

Os biomateriais são classificados como temporários ou permanentes dependendo do tempo de permanência no local em que foi implantado. Se o material tiver função temporária ele também pode ser classificado como biorreabsorvível. Neste caso, quando o material entra em contato com os fluidos biológicos ele é degradado, reabsorvido e eliminado por rotas metabólicas do organismo (BARBANTI, 2005). Um material temporário também pode ser bioativo, ou seja, pode estimular uma resposta biológica. Um material bioativo pode atuar simplesmente como um material de preenchimento temporário guiando a atividade celular local tendo um papel biocondutor no processo, ou pode interferir com a cinética metabólica local, acelerando o processo de reconstrução. Neste caso, o material assume função bioindutora, mas essa ação indutora somente é alcançada com acréscimo de elementos de indução, que são fatores biológicos como proteínas ou células, por exemplo (OLIVER et al., 2004 in CASADEI, 2009).

Para um material ser aplicado como implante, ou seja, como biomaterial é desejável que ele obedeça a uma série de requisitos:

Se ele for biocompatível e bioativo ele deve:

- a. Ser formado por uma rede interconectada de poros com diâmetros de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , para que possa ocorrer a penetração das células, crescimento do tecido, vascularização, e entrega de nutriente para o tecido se regenerar, ou seja, osteocondução e osteointegração.
- b. Exibir uma textura de superfície que promova a adesão das células e a adsorção de metabólitos biológicos.
- c. Ser reabsorvível na mesma taxa em que o tecido é remodelado, com produtos de degradação que não sejam tóxicos e que possam ser facilmente excretados pelo corpo.
- d. Ser comercialmente produzido de acordo com os padrões requeridos pelas normas ISO 10993, por exemplo, ou pelo FDA.
- e. Ser esterilizado e armazenado como um produto estéril ao paciente.
- f. Ter uma resistência mecânica adequada para que possa suportar as cargas exercidas sobre o local no qual o material foi implantado (JONES & BOCCACCINI, 2005 in SCHEFFLER & COLOMBO, 2005; NAVARRO et al., 2004).

Mas se o material de implante for um material biocompatível e bioinerte ele deve obedecer aos itens b, d, e e f acima citados.

No caso dos materiais bioativos, apesar do aumento da porosidade diminuir a resistência mecânica do implante isoladamente, a existência de poros com dimensões adequadas pode favorecer o crescimento do tecido através do material depois de ser implantado, o que pode aumentar a resistência mecânica da mistura entre o material e o tecido neoformado *in vivo* (FERNANDES & LARANJEIRA, 2000).

Dentre os materiais cerâmicos de destaque já utilizados na área biológica podem ser citados os fosfatos de cálcio e os biovidros. O fosfato de cálcio mais importante é a hidroxiapatita (HAp), que é o principal constituinte dos ossos e dentes de humanos e de animais e é classificada como uma biocerâmica bioativa (KAWACHI et al.; 2000, PUTLYAEV & SAFRONOVA, 2006).

Alguns pesquisadores (SCHEPERS et al., 1991; FETNER et al., 1994; AL RUHAIMI, 2001; CRUZ et al., 2006) avaliaram a efetividade de biomateriais como a hidroxiapatita natural e sintética, o BOP (copolímero de metilmetacrilato-sintético), o HTR (polimetil metacrilato/polihidróxido metil metacrilato/hidróxido de cálcio/sulfato de bário-sintético) e o biovidro. O biovidro foi o material que apresentou o melhor potencial osteocondutor e em alguns testes propiciou neoformação óssea com reparação total do defeito.

## 2.4 – Biovidros

De forma geral, os biovidros são divididos em vidros à base de  $\text{SiO}_2$  e à base de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Os biovidros à base de  $\text{SiO}_2$  foram desenvolvidos nos anos 70, por Larry L. Hench e seus colaboradores e os vidros à base de  $\text{P}_2\text{O}_5$  foram desenvolvidos por BURNIE (1981) e GILCHRIST (1983). A principal diferença entre eles é que os biovidros a base de  $\text{P}_2\text{O}_5$  são mais reabsorvíveis devido à sua alta solubilidade (GUANABARA, 2003).

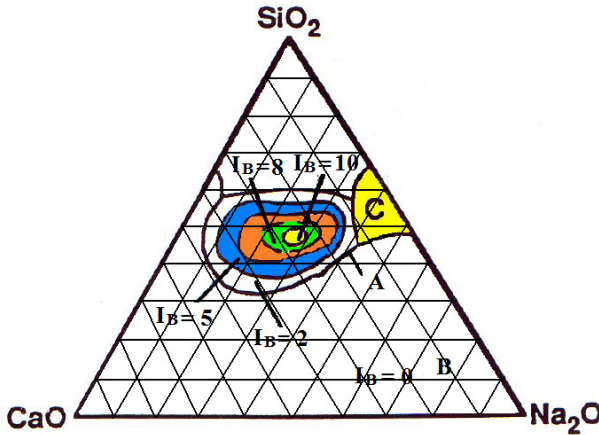
O primeiro biovidro desenvolvido foi o chamado Bioglass 45S5. Este biovidro apresenta uma composição  $45\text{SiO}_2.6\text{P}_2\text{O}_5.24,5\text{Na}_2\text{O}.24,5\text{CaO}$  e tem demonstrado ser altamente bioativo. Embora novas composições tenham sido desenvolvidas, o

Bioglass 45S5 ainda é considerado o implante que se liga mais rapidamente ao tecido ósseo. Entretanto, sua utilização é limitada pela sua baixa taxa de reabsorção. Dentre os biovidros e biovitrocerâmicos bioativos, usados na área biológica também pode-se citar o Bioverit I ( $\text{SiO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-P}_2\text{O}_5$ ), o Cerabone ( $\text{MgO-CaO-SiO-P}_2\text{O}_5\text{-CaF}_2$ ) e o Ceravital ( $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-MgO-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ). Esses biovidros apresentam composições diferentes e consequentemente diferentes propriedades físicas e químicas bem como diferentes taxas de degradação ou reabsorção (OLIVEIRA et al., 1995; ANDRADE & DOMINGUES, 2006).

A princípio, o fósforo era considerado fundamental para obtenção da bioatividade do vidro. Posteriormente foi demonstrado que sua função era apenas melhorar a bioatividade. Também se pensava que a porcentagem de sílica no biovidro era limitada a 60% em mol (GUANABARA, 2003). Mas, LI et al. (1991) produziram vidros bioativos com porcentagens de sílica maiores que 85% em mol. De acordo com KARLSSON (2004) a quantidade máxima de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presente no biovidro para que ele seja biologicamente compatível é de 2% em massa. Trabalhos de HENCH e ANDERSSON (1993) consideram que a presença de Al, mesmo que em pequena quantidade, inibe a bioatividade do vidro. Mas, o Bioverit I ( $\text{SiO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-P}_2\text{O}_5$ ) apresenta uma concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que pode chegar a 18% em porcentagem molar e este teor não afeta a bioatividade do material. Mas, neste caso também é importante salientar que esta vitrocerâmica possui apatita e flogopita como fases cristalinas e, como o  $\text{Al}^{3+}$  está incorporado na flogopita ele não interfere na solubilidade da fase vítrea e tem um efeito negligenciável na reatividade da superfície (OLIVEIRA et al., 1995 in ANDRADE e DOMINGUES, 2006).

Em trabalhos de ANDERSSON et al. (2007) e JALOTA et al. (2006) a cristalização de uma fase à base de fosfato de cálcio, como o  $\text{NaCaPO}_4$  por exemplo tem sido usada para melhorar a bioatividade dos biovidros devido à sua elevada taxa de dissolução.

O diagrama da Figura 2.2 pode ser utilizado para estimar o comportamento de vidros do sistema  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CaO}$  com 6% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Os vidros com composições relativas à região A são bioativos. Os vidros da região B são inertes e os da região C são bioreabsorvíveis.



**Figura 2.2 - Diagrama ternário evidenciando a região de bioatividade dos vidros segundo Hench com 6% em massa de  $P_2O_5$  (HENCH e ANDERSON, 1993 in GUANABARA, 2003).**

O  $I_B$  que aparece no diagrama é o índice de bioatividade que é definido como o tempo necessário para que 50% da superfície do implante apresente ligações com as células do tecido. Em experimentos *in vivo*, este índice é dado por:

$$I_B = \frac{100}{t_{0,5bb}} \quad (1.1)$$

onde  $t_{0,5bb}$  é o tempo em dias para que ocorra a ligação de 50% da superfície do implante com o tecido (PEITL et al., 1996).

Os biovidros do sistema  $SiO_2$ -CaO-NaO- $P_2O_5$  têm demonstrado uma elevada bioatividade devido à forte união com o tecido ósseo e a formação da camada de hidroxiapatita em sua superfície (SINHA et al., 2001). A formação da HAp na superfície do material dá-se quando o biovidro é imerso em um meio aquoso, a superfície do biovidro libera íons  $Na^+$ ,  $K^+$  e  $Ca^{2+}$  que são substituídos por íons  $H_3O^+$  da solução. Através destas reações de troca iônica uma camada superficial de sílica-gel é formada na superfície do biovidro. As trocas iônicas continuam e uma camada de apatita amorfa se forma na superfície do biovidro e evolui para hidroxiapatita cristalina. Essa camada é importante para que

o processo de dissolução do vidro se estabilize e possibilite que processos físico-químicos ocorram e formem ligações químicas entre a superfície vítrea e o tecido ósseo recém-formado (STRNAD, 1992). A precipitação da hidroxiapatita é influenciada pela dissolução dos íons  $\text{Ca}^+$  e  $\text{PO}_3^{4-}$  do vidro. Quando a concentração de  $\text{Ca}^+$  na composição dos biovidros aumenta uma bioatividade mais elevada é esperada (ANGELOPOULOU et al., 2008).

## 2.5 – Referências

AL RUHAIMI, K. A. Bone graft substitutes: a comparative qualitative histologic review of current osteoconductive grafting materials. **Journal Oral Maxillofacial Implants**, v. 16, n. 1, p. 105–114, 2001.

ANDERSSON, J.; JOHANNESSEN, E.; AREVA, S.; BACCILE, N.; AZAIS, T.; LINDE N, M. Physical properties and in vitro bioactivity of hierarchical porous silica–HAP composites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 463–468, 2007.

ANDRADE, L. A.; DOMINGUES, R. Z. Cerâmicas Bioativas: Estado da arte. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p.100-104, 2006. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2006/vol29n1/18-RV04331.pdf> Acesso em: 05 mar. 2007.

ANGELOPOULOU, A.; MONTUILLOUT, V.; MASSIOT, D.; KORDAS, G. Study of the alkaline environment in mixed alkali compositions by multiple-quantum magic angle nuclear magnetic resonance (MQ–MAS NMR). **Journal of Non Crystalline Solids**, v. 354, n. 2-9, p. 333–340, 2008.

BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK E. A. R. Polímeros bioreabsorvíveis na engenharia de tecidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n.1, p. 13-21, 2005. Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/po/v15n1/24189.pdf> Acesso em 05 mar. 2007.

BARON, R. E. Anatomy and ultrastructure of bone. In: **Primer on the metabolic bone diseases and disorders of mineral metabolism**. 3. ed. New York: Lippincott-Ravin Publishers, p. 3-10, 1996.

BURNIE, J.; GILCHRIST, T.; DUFF, S. R. I.; DRAKE, C. F.; HARDING, N. G. L.; MALCOLM, A. J. Controlled release glasses for biomedical uses. **Biomaterials**, v. 2, n. 4, p. 244-246, 1981.

BURNIE J, GILCHRIST T: Controlled release glass (C.R.G.) – A new biomaterial. In: Vincenzini, P., **Ceramics in surgery**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, p. 169-176, 1983.

CARRO, A. P. M. C. **Uso da Matriz Óssea Desmineralizada Associada à Estimulação Ultra Sônica Pulsada de Baixa Intensidade na Correção Óssea. Estudo Experimental em Coelho**s. 1989. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 2–3, 1998.

CASADEI, A. P. M. **Produção de scaffolds compósitos de PLLA/HAP com potencial de utilização em engenharia de tecido ósseo**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

COWIN, S. C.; BURSKIRK, V. W. C.; ASHMAN, R. B. Properties of Bone. In: Shalak, R.; Chien, S. **Handbook of Bioengineering**, New York: Mc Graw Hill, p. 21, 1987.

COWIN, S. C. The mechanical properties of cortical bone tissue. In: Cowin, S. C. **Bone Mechanics**, Philadelphia: CRC Press, p. 181, 1991.

CRUZ, A. C. C.; SILVA, J. C. Z.; PILATTI, G. L.; SANTOS, F. A. Utilização de Vidros Bioativos Como Substitutos Ósseos: Revisão de literatura. **Revista de Odontologia da Universidade Cidade de São Paulo**, São Paulo, v. 18, n. 3, p. 287-295, 2006.

CURLYGIRL, Disponível em: [www.curlygirl.no.sapo.pt/imagens/ossolongo.jpg](http://www.curlygirl.no.sapo.pt/imagens/ossolongo.jpg). Acesso em 10 Jan. 2007.

ERIKSEN, E. F.; AXELROD, D. W.; MEILSEN, F. The cellular basis of bone remodeling. In: **Bone histomorphometry**, New York, Raven Press, p.13 - 20, 1994.



FEOFILOFF, E. T.; GARCIA, R. J. Técnicas de obtenção, processamento, armazenamento e utilização de homoenxertos ósseos. **Revista Brasileira de Ortopedia**, São Paulo, v. 31, n. 11, p. 895–903, Nov., 1996. Disponível em: [http://www.rbo.org.br/pdf/1996\\_nov\\_95.pdf](http://www.rbo.org.br/pdf/1996_nov_95.pdf) Acesso em: 24 jul. 2007.

FERNANDES, G. F.; LARANJEIRA, M. C. M.; Calcium Phosphate Biomaterials from Marine Algae, Hydrothermal Synthesis and Characterisation. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 441-445, 2000.

FETNER, A. E.; HARTIGAN, M. S.; LOW, S. B. Periodontal repair using Perioglas in nonhuman primates: clinical and histologic observations. **Compendium - the Compendium of Continuing Education in Dentistry**, Kyoto – Japan, v. 15, n. 7, p. 932-938, 1994.

GEOCITES. Disponível em: [www.geocities.com/prev\\_osteoporose/osso3.jpg](http://www.geocities.com/prev_osteoporose/osso3.jpg). Acesso em 10 Jan. 2007.

GUANABARA, P. **Obtenção de Biovitrocerâmicas por Cristalização Controlada do Vidro  $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$** . Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2003.

GUGENHEIM, J. J. External setting in Orthopedic. **Journal of the American Medical Association**, v. 3, n. 6, p. 423–426, 2005.

HENCH, L. L.; ANDERSSON, O. “Bioactive Glass Coatings”. In: HENCH, L. L.; WILSON, J. **Introduction to Bioceramics**, 1a Ed., Chapter 13, Gainesville: World Scientific, 1993.

HENCH, L.L.; WILSON, J.; **Introduction to Bioceramics**. Singapore: World Scientific, 1993.

JALOTA, S.; BHADURI, S. B.; TAS, A. C. A New Rhenanite ( $\beta$ - $\text{NaCaPO}_4$ ) and Hydroxyapatite Biphasic Biomaterial for Skeletal Repair. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, DOI: 10.1002/jbm.b.30598, p. 304–316, 2006.

Disponível em: [http://www.cuneyttas.com/Rhenani ta.pdf](http://www.cuneyttas.com/Rhenani%20ta.pdf). Acesso em: 20 mai 2008.

JONES, J.; BOCCACCINI, R. In: SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**, Chapter 2 and 5, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, p. 159–177, p. 547-571, 2005.

KARLSSON, K. H. Bioactivity of glass and bioactive glasses for bone repair. *Glass Technology - European Journal of Glass Science and Technology Part A*, v. 45, n. 4, p. 157–161, 2004. Disponível em: <http://ingentaconnect.com/content/sgt/gt> Acesso em: 20 maio 2008.

KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C.; REIS, R. R.; ALVES, O. L. Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de uma Área Interdisciplinar. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 518-522, 2000.

KHAN, K.; McKAY, H.; KANNUS, P.; BAILEY, D.; WARK, J.; BENNELL, K. **Physical activity and bone health**. Champaign, IL: Human Kinetics, 2001.

KOKUBO, T.; KIM, H.; KAWASHITA, M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. **Biomaterials**, v. 24, n. 13, p. 2161-2175, 2003.

LI, R.; CLARCK, A. E.; HENCH, L.L. An investigation of bioactive glass powders by sol-gel processing. **Journal of Applied Biomaterial**, v. 2, n. 4, p. 231–239, 1991.

LIRANI, A. P. R. **Estudo Comparativo dos Efeitos do Ultra-som e do Laser de Baixa Intensidade no Reparo Ósseo de Tíbia de Rato**. 2004. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia) – Bioengenharia, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 6–9, 2004.

MARINHO, R. M. **Climatério**. Rio de Janeiro: MEDSI Editora Médica e Científica Ltda, 1995.

MUNDSTOCK, K. B. **Preparação e caracterização de novos cimentos a base de fosfatos de cálcio, quitosana e álcool polivinílico, reforçados com fibra de celulose para enxerto ósseo**. Dissertação

(Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

NAVARRO, M.; VALLE, S.; MARTINEZ, S.; ZEPPELELLI, S.; AMBROSIO, L.; PLANELL, J. A.; GINEBRA, M. P. New macroporous calcium phosphate glass ceramic for guided bone regeneration. **Biomaterials**, v. 25, n. 18, p. 4233–4241, 2004.

OLIVEIRA, J. M.; CORREIA, R. N.; FERNANDES, M. H. Surface modifications of a glass and a glass-ceramic of the  $\text{MgO-3CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  system in a simulated body fluid. **Biomaterials**, v. 16, n. 11, p. 849-854, 1995.

OLIVER, V.; FAUCHEUX, N.; HARDOUIN, P. Biomaterial challenges and approaches to stem cell use in bone reconstructive surgery. *Drug Discovery Today*, v. 9, n. 18, p. 803-811, setembro, 2004.

ONTAÑÓN, M.; APARICIO, C.; GINEBRA, M. P.; PLANELL, J. A. Structure and Mechanical Properties of Bone. In: ELICES, M. **Structural Biological Materials**, Amsterdam: Pergamon, p. 31-71, 2000.

PARK, J. **Biomaterials Science and Engineering**, New York: Plenum Press, 1984.

PEITL, O. P.; ZANOTTO, E. D.; HENCH, L.L. Highly bioactive  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  Glass-Ceramic. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 292, n. 1-3, p. 115–126, 2001.

PUTLYAEV, V. I.; SAFRONOVA, T. V. A New Generation of Calcium Phosphate Biomaterials: The role of phase and chemical compositions. **Glass and Ceramic**, v. 63, n. 3 – 4, p. 99-102, 2006.

RHO, J.; KUHN-SPEARING, L.; ZIOUPOS, P. Mechanical properties and the hierarchical structure of bone. **Medical Engineering & Physics**, v. 20, n. 2, p. 92-102, 1998.

SANTOS, L. A. **Desenvolvimento de cimento de fosfato de cálcio para uso na área médico-odontológica**. Tese (Doutorado em

Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**, Chapter 2 and 5, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, p. 159–177, p. 547-571, 2005.

SCHEPERS, E.; DE CLERCQ, M.; DUCHEYNE, P.; KEMPENEERS, R. Bioactive glass particulate material as filler for bone lesions. **Journal Oral Rehabil**, v. 18, n. 5, p. 439-452, 1991.

SHIMANO, M. M. **Microestruturas e propriedades mecânicas de osso cortical e trabecular de ratos, após período de sustentação pela cauda e exercitação**. Tese (Doutorado em Ciências Médicas) – Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.

SINHÁ, A.; INGLE, A.; MUNIM, K. R.; VAIDYA, S. N.; SHARMA, B. P.; BHISEY, A. N. Development of calcium phosphate based bioceramics. **Bulletin Materials Science**, v. 24, n. 6, p. 653–657, 2001.

International Standard: Biological Evaluation of Medical Devices – Part 5: Tests for Cytotoxicity: in vitro methods. ISO 10993-5, 1992.

STRNAD, Z. Role of the glass phases in bioactive glass-ceramics, **Biomaterials**, v. 13, n.5, p. 317-321, 1992.

STROGANOVA, E. E.; MIKHAILENKO, N. YU.; MOROZ, O. A. Glass-Based Biomaterials: Present and Future (A Review). **Glass and Ceramics**, v. 60, n. 10, p. 12-16, 2003.

TORO, M. E. N. **Desarrollo y Caracterización de materiales Biodegradables para Regeneración Ósea**, Tese (Doctor em Ciencias-Especialidad Ingeniería Química) – Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metallúrgica, Enginyeria Industrial de Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, 2005.

TUREK, S. L. **Ortopedia: princípios & sua aplicação**. São Paulo: Manole, 1991.

WILLIAMS, D.F. **Definitions in biomaterials**. Amsterdam: Elsevier, 1987.

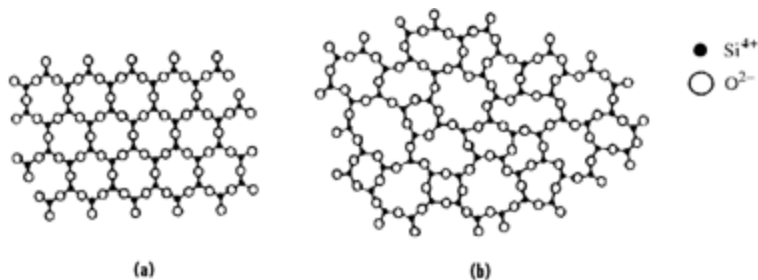
## CAPÍTULO 3 – Vidros e Vitrocerâmicos

Neste capítulo serão apresentados os conceitos básicos sobre os materiais vítreos e vitrocerâmicos. A apresentação destes conceitos tem como finalidade fornecer o embasamento teórico necessário para o desenvolvimento de materiais vítreos e vitrocerâmicos. São mostrados alguns cálculos que relacionam a composição química do vidro ao seu comportamento, como por exemplo, o seu grau de acidez, tensão superficial, coeficiente de expansão térmica e densidade. Sabendo qual será o comportamento do vidro pode-se prever se ele será ou não adequado para uma dada aplicação; desta maneira os erros são evitados e o trabalho de pesquisa passa a ser mais eficiente devido à economia de material e de tempo. Sabendo calcular o grau de acidez do vidro, por exemplo, é possível determinar qual o tipo de refratário que deverá ser usado na fusão do vidro para que não haja contaminação do vidro pelo refratário ou até mesmo a quebra do refratário.

### 3.1 – Vidros

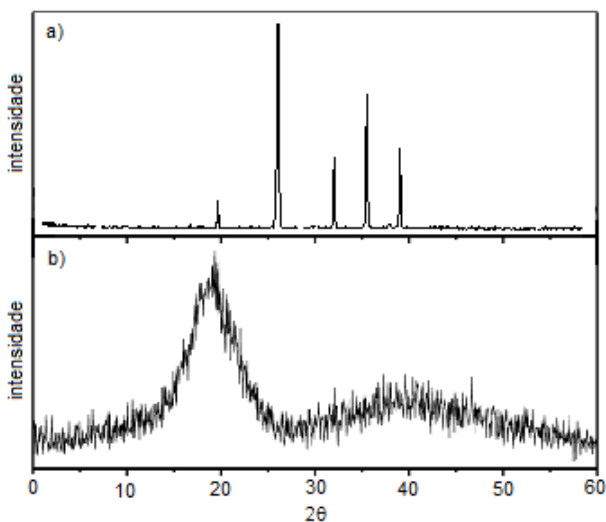
Segundo a ASTM – American Society for Testing and Materials, vidro é um produto inorgânico fundido, que foi resfriado até um estado rígido, sem ocorrer à cristalização (NAVARRO, 1991).

À temperatura ambiente, os vidros têm aparência de materiais sólidos cristalinos, devido à sua rigidez mecânica. Entretanto, não podem ser considerados como tais, pois o vidro não apresenta uma estrutura cristalina ordenada de longo alcance, que é uma característica dos sólidos cristalinos. Sua estrutura cristalina é semelhante a dos líquidos que apresentam desordem estrutural como mostra a Figura 3.1.b.



**Figura 3.1 - a) Estrutura típica de sólidos cristalinos, b) Estrutura vítrea caracterizada pela desordem estrutural (BARSOUM, 1997).**

Esta característica estrutural pode ser evidenciada por análises de difração de raios X. Nos difratogramas não aparecem reflexões que obedecem à Lei de Bragg, referentes a espaçamentos interplanares bem definidos, características de materiais cristalinos (Figura 3.2a). O que se observa no caso de vidros e líquidos é um halo que representa a não periodicidade estrutural do material (Figura 3.2b).



**Figura 3.2 - Difratograma de raios X de materiais a) cristalinos e b) amorfos (BUENO, 1999).**

O método clássico de obtenção de vidros consiste em misturar os óxidos que fazem parte da sua composição e aquecer a mistura até que ocorra a fusão. Após um período suficiente a alta temperatura ocorre a homogeneização do fundido e este é resfriado a uma taxa suficientemente rápida para que haja o aumento de sua viscosidade, sem que ocorra a cristalização (ZARZCKI, 1991).

As matérias-primas utilizadas na fabricação de vidros convencionais são classificadas em quatro grupos principais de acordo com a função que desempenham durante o processo de fusão:

- 1) vitrificantes ou formadores de retículo ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ );
- 2) fundentes ou modificadores de retículo ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ) que têm como finalidade diminuir a temperatura de fusão do vidro;
- 3) estabilizantes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZnO}$ ) que têm como função estabilizar certas propriedades do vidro, e
- 4) componentes secundários ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) que desempenham funções específicas, como opacificante, corante, agente nucleante, entre outros (NAVARRO, 1991).

Na maioria das vezes os componentes óxidos utilizados na fabricação de vidro são carbonatos ou sulfatos e não óxidos puros, por apresentarem um custo mais acessível.

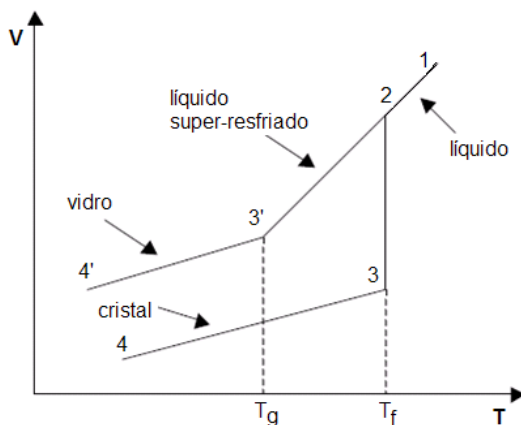
Na primeira fase da fusão é feito o aquecimento da carga. O principal objetivo é promover a transferência de calor no interior da mistura para permitir o início das reações químicas entre os vários componentes. Em uma etapa anterior à temperatura de fusão dos componentes, ocorre a liberação de gases resultantes da decomposição dos reagentes utilizados como carbonatos, sulfatos, nitratos, etc. A liberação destes gases origina uma forte agitação do sistema que serve para homogeneizar os reagentes na etapa de fusão.

Alguns fatores, como a granulometria dos reagentes, podem alterar a velocidade com que o vidro é fundido. Partículas menores facilitam a fusão, mas se forem muito pequenas, a fusão pode ser tão rápida que os gases liberados pelos reagentes ficam impedidos de sair, em uma primeira etapa. Esses inconvenientes podem ser evitados com adição de água na mistura. Muitas vezes também é interessante substituir os carbonatos por sulfatos, pois os sulfatos liberam  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$  que tem efeito varredor na massa vítrea, ou seja facilitam a liberação dos gases aprisionados. Os carbonatos, como o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  também podem ser substituídos por hidróxidos, por exemplo, uma solução de  $\text{NaOH}$  (50%)



para que não ocorra a liberação de  $\text{CO}_2$  reduzindo a quantidade de bolhas no vidro (FERNANDES, 1999).

Outra particularidade dos vidros, além da ausência de cristalinidade, é que eles carecem de uma temperatura de fusão ( $T_f$ ) definida. Os materiais vítreos possuem um intervalo de fusão, passam do estado rígido para um estado cada vez menos viscoso e não do estado sólido para o estado líquido. Talvez, por este motivo, os vidros sejam mais bem caracterizados por meio da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Para ilustrar este conceito, considera-se a variação do volume específico em função da temperatura, como mostrado na Figura 3.3.

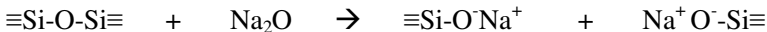


**Figura 3.3 - Variação do volume específico em função da temperatura (NAVARRO, 1991).**

Quando um material fundido é resfriado lentamente (trecho 1 - 2), observa-se uma redução progressiva do volume específico até que ele atinja um estado de equilíbrio em que sólido e líquido passam a coexistir ao mesmo tempo (trecho 2 - 3). A temperatura onde o líquido e o sólido coexistem é conhecida como temperatura de fusão ( $T_f$ ). Nesta temperatura há uma forte redução no volume específico e a temperatura permanece constante enquanto ocorre a transformação líquido-sólido. Após esta transformação, uma posterior redução na temperatura (trecho 3 - 4) implica em uma redução contínua do volume específico (NAVARRO, 1991). Se o resfriamento do material fundido for rápido, não haverá tempo para os átomos se ordenarem e um material não-

crystalino será obtido, em um estado metaestável, denominado líquido sub ou super-resfriado (trecho 2 - 3'). Durante a redução da temperatura deste líquido super-resfriado, observa-se um aumento contínuo em sua viscosidade. A temperatura em que se observa uma mudança na inclinação da curva, volume específico  $\chi$  temperatura, é chamada *Temperatura de Transição Vítreas* ( $T_g$ ). A partir desta temperatura, um sólido não-cristalino, ou melhor, um material vítreo, passa a existir, e sua contração é similar àquela do sólido cristalino (trecho 3' - 4'). Em uma temperatura superior à  $T_g$  o material vítreo é deformável viscoplasticamente e abaixo da  $T_g$  ele é mecanicamente rígido e frágil (NAVARRO, 1991).

É importante salientar que a composição do vidro pode alterar as propriedades ou características dos vidros de maneira significativa. Se o óxido modificador de rede, por exemplo, for alterado de  $\text{Ca}^{2+}$  para  $\text{Na}^+$  o vidro se torna mais solúvel em água. Quando  $\text{Na}_2\text{O}$  é adicionado junto ao  $\text{SiO}_2$ , o  $\text{Na}_2\text{O}$  rompe a rede formada pelo  $\text{SiO}_2$ , produzindo dois radicais  $\text{O}^{2-}$  e dois íons  $\text{Na}^+$ . Como o  $\text{Na}^+$  é monovalente ele se une a um dos oxigênios do tetraedro da rede cristalina, mas não tem capacidade de unir-se simultaneamente com os oxigênios da outra rede cristalina, desta forma o  $\text{Na}^+$  atua como um despolimerizador de rede que aumenta a solubilidade e diminui as propriedades mecânicas do vidro.



Quando adicionamos  $\text{CaO}$  ao vidro há formação de íons  $\text{Ca}^{2+}$  duplamente carregados que tem efeito menos destrutivo sobre a rede cristalina já que por atração eletrostática, ele se mantém vizinho a dois radicais orto-silicatos (CLEMENT et al., 1999; RIANO, 2006).



Uma maior porcentagem em massa de  $\text{Na}_2\text{O}$  e uma menor porcentagem em massa de  $\text{CaO}$  também provoca uma diminuição da viscosidade favorecendo a trabalhabilidade do vidro fundido.

Apesar das propriedades dos vidros dependerem das características estruturais, e uma mesma composição química poder originar diferentes estruturas vítreas, o que inviabiliza a possibilidade de encontrar expressões matemáticas gerais para cada propriedade,

inúmeras tentativas têm sido feitas para descrever matematicamente a relação entre a composição e as propriedades dos vidros.

A densidade teórica ( $\rho$ ) dos vidros pode ser prevista a partir da equação (3.1):

$$\rho = \frac{\sum M_i a_i}{\sum \rho_i \cdot a_i} \quad (3.1)$$

onde  $M_i$  representa a massa molecular de cada componente,  $a_i$  a porcentagem molar e  $\rho_i$  o fator para o cálculo da densidade (Tabela 3.1).

**Tabela 3.1- Fatores empíricos para o cálculo aditivo da densidade e da tensão superficial de vidros.**

Óxido Componente	$\rho_i$	Óxido Componente	$\rho_i$
SiO <sub>2</sub>	26,1-27,25	BaO	22,0
TiO <sub>2</sub>	20,5	ZnO	14,5
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	55	CdO	17,0-18,2
B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18,5-34,0	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,4	PbO	20,0-23,6
BeO	7,8	K <sub>2</sub> O	34,1(33,5)
MgO	12,5	Li <sub>2</sub> O	11,0(11,9)
CaO	14,4	Na <sub>2</sub> O	18
SrO	18,0	-	-

Embora a densidade não seja considerada uma propriedade fundamental dos vidros, ela é bastante sensível às variações de composição e pode fornecer indicações importantes sobre a homogeneidade do vidro e sobre as modificações das configurações geométricas.

A acidobasicidade ( $pO_g$ ) dos vidros é útil para verificar se o vidro reagirá com os refratários do forno e pode ser calculada de acordo com a equação de LUX E SANDERSON (3.2):

$$pO_g = (x_1^{N_1} \cdot x_2^{N_2} \cdot \dots \cdot x_n^{N_m} \cdot 5.02^1)^{1/(N_1+N_2+\dots+N_n+1)} \quad (3.2)$$

onde:  $x_i$  é a eletronegatividade de Sanderson do elemento (Tabela 3.2),  $N_i$  é a relação de 1 grama do átomo do elemento  $M_i$  para 1 grama do átomo oxigênio e o  $N_i$  é calculado pela equação (3.3):

$$N_i = \frac{m_{M,i} \cdot m_i}{\sum n_{O,i} \cdot m_i} \quad (3.3)$$

onde:  $m_{M,i}$  é o número de átomos metálicos no óxido,  $n_{O,i}$  é o número de átomos de oxigênio e  $m_i$  é a porcentagem molar do óxido.

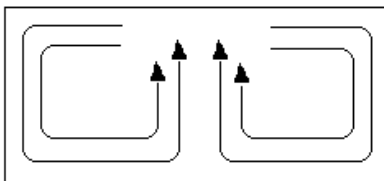
**Tabela 3.2 - Acidobasicidade Característica.**

Metal	x Sanderson	Metal	x Sanderson	Metal	x Sanderson
Ag	2,87	Ga	3,32	Sc	1,88
Al	1,60	Ge	3,6	Se	4,15
As	3,61	Hf	3,21	Si	2,22
Au	3,34	In	2,74	Sn	3,15
B	2,64	K	0,60	Sr	1,01
Ba	0,90	La-Lu	1,95-2,57	Ta	4,18
Be	1,54	Li	0,70	Te	3,47
Bi	2,96	Mg	1,09	Th	2,60
Ca	1,05	Mn	3,57	Ti	2,48
Cd	2,88	Mo	3,30	Tl	2,89
Ce	2,18	Na	0,65	U	2,47
Co	3,77	Ni	3,93	V	3,30
Cr	3,50	O	5,02	W	4,39
Cs	0,54	P	2,96	Y	1,73
Cu(I)	3,25	Rb	0,58	Zn	3,12
Fe(II)	3,52	Sb	3,12	Zr	2,41

Não é só a diferença de acidobasicidade entre o vidro e o refratário que afeta a sua pureza (contaminação) quando o vidro é preparado industrialmente. A contaminação do vidro também pode ocorrer devido às correntes de circulação criadas no interior do forno. Essas correntes podem ser de arraste devido à entrada da carga em um dos extremos do forno e pela tiragem do fundido no extremo oposto ou pode ser de convecção devido aos gradientes de densidade e viscosidade

criados pelas diferenças de temperatura no forno, transversal e longitudinalmente. Esse efeito não é tão pronunciado durante os experimentos de um trabalho acadêmico já que neste caso são usados cadinhos pequenos, mas é um fator que deve ser considerado quando da utilização de um cadinho de grandes dimensões ou forno industrial.

Outro fator que deve ser levado em consideração é a influência da chama dos queimadores. Quando é utilizado um forno tanque, por exemplo, as chamas dos queimadores, dirigidas para o meio da superfície do fundido, produzem uma zona central com uma temperatura mais elevada, onde a densidade é menor. Nessa região, o nível de vidro está ligeiramente elevado, obrigando o fundido a “entornar-se” para os lados, na direção das temperaturas mais baixas. Junto das paredes, o vidro é mais frio, e, portanto mais denso e tende a se deslocar para o fundo do tanque. Na base do tanque o fundido é obrigado a ascender ao longo do eixo vertical central do forno, para manter a continuidade, e juntar-se à outra corrente vinda da parede oposta (Figura 3.4). Se a fusão for feita em um cadinho o processo pode ocorrer de forma inversa e também resultar no aumento da contaminação.



**Figura 3.4 - Representação esquemática das correntes de convecção em um tanque com chama direta.**

Quanto maior o tempo de fusão do vidro maior será a circulação das correntes e consequentemente maior será a contaminação.

A tensão superficial ( $\sigma$ ) pode ser calculada a partir da equação (3.4):

$$\sigma = \frac{\sum a_i \sigma_i}{100} \quad (3.4)$$

onde  $a_i$  é a porcentagem molar dos componentes no vidro e  $\sigma_i$  é o fator empírico correspondente a cada óxido (Tabela 3.3). A tensão superficial

pode ser associada à temperatura de fusão do vidro. Quanto mais alta a tensão superficial, mais alta será a temperatura de fusão do vidro.

**Tabela 3.3 - Fatores  $\sigma$  de Appen para o cálculo da tensão superficial em  $\text{N.m}^{-1}$  de vidros de silicato a  $1300^\circ\text{C}$ , com composições em percentagens molares.**

Componente	$\sigma_i$	Componente	$\sigma_i$
$\text{SiO}_2$	0,290	$\text{BaO}$	0,470
$\text{TiO}_2$	0,250	$\text{ZnO}$	0,450
$\text{ZrO}_2$	0,350	$\text{Na}_2\text{O}$	0,295
$\text{SnO}_2$	0,350	$\text{MnO}, \text{Mn}_2\text{O}_3$	0,390
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,580	$\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,490
$\text{SrO}$	0,490	$\text{CdO}, \text{CoO}$	0,430
$\text{MgO}$	0,520	$\text{NiO}$	0,400
$\text{CaO}$	0,510	$\text{Li}_2\text{O}$	0,450

Os vidros como a maioria dos sólidos, dilatam ou expandem quando aquecidos. Esta dilatação é definida por um coeficiente de expansão térmica o qual está relacionado ao aumento da amplitude das vibrações térmicas dos átomos por efeito do calor, que provoca um maior distanciamento entre seus constituintes estruturais. O coeficiente de expansão térmica linear pode ser calculado através da equação (3.5):

$$\alpha \cdot 10^7 = \frac{(\sum a_i \cdot \alpha_i)}{100} \quad (^\circ\text{C}^{-1}) \quad (3.5)$$

onde  $\alpha$  representa o coeficiente de expansão térmica do vidro;  $a_i$ , a fração molar de cada componente e  $\alpha_i$  o coeficiente de expansão térmica do óxido  $i$  (Tabela 3.4) (NAVARRO, 1991).

**Tabela 3.4- Coeficiente de expansão térmica dos óxidos presentes nos vidros silicatos segundo Appen.**

Componente	$\alpha_i (20\text{C} - 400\text{C}) \cdot 10^7$	Componente	$\sigma_i$
*SiO <sub>2</sub>	5 a 38	BaO	200
TiO <sub>2</sub>	30 a -15	ZnO	50
ZrO <sub>2</sub>	-60	CdO	115
SnO <sub>2</sub>	-45	MnO, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	105
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-30	FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55
BeO	45	CoO	50
MgO	60	NiO	50
CaO	130	Li <sub>2</sub> O	270
SrO	150	Na <sub>2</sub> O	395

\*Para porcentagens de SiO<sub>2</sub> < 67% molar:  $\alpha_{\text{SiO}_2} \times 10^7 = 38$ . Para 67%<SiO<sub>2</sub><100%:  $\alpha_{\text{SiO}_2} \times 10^7 = 38 - (\alpha_{\text{SiO}_2} - 67)$ . (Para SiO<sub>2</sub> = 100%:  $\alpha_{\text{SiO}_2} \times 10^7 = 5$ , que é o limite inferior da tabela) (NAVARRO, 1991).

**3.2 – Vitrocerâmicos**

Durante o aquecimento ou resfriamento de um vidro pode ocorrer um processo chamado cristalização, ou seja, o vidro pode passar de um estado desordenado para um estado cristalino ordenado. Esta cristalização pode ocorrer de forma parcial ou em todo o volume vítreo e após esse processo o vidro passa a ser denominado vitrocerâmico (STRNAD 1986; PARTRIDGE, 1991; NAVARRO, 1991).

Os vitrocerâmicos apresentam baixo coeficiente de expansão térmica, transparência óptica, resistência mecânica e química, elevada resistência a choques térmicos e a oxidação. Todas estas propriedades estão relacionadas aos cristais formados na sua estrutura (MONTEDO et al., 2006).

O processo de cristalização para formação de um vitrocerâmico ocorre em duas etapas: nucleação e crescimento de cristais. As duas etapas são resultantes da difusão atômica. A nucleação envolve a formação de uma fase mais ordenada, denominada embrião. Os embriões que possuem um tamanho crítico são capazes de se desenvolver espontaneamente em uma partícula maior, estável, que passa a se chamar núcleo e a velocidade na qual esse processo ocorre é denominado taxa de nucleação.

A cristalização pode ser feita de forma controlada onde o número de cristais, sua velocidade de crescimento e a dimensão final dos cristais são controlados pela aplicação de um ciclo de tratamento térmico adequado (STRNAD, 1986). Dependendo da origem dos primeiros núcleos formados a cristalização poderá ocorrer de forma superficial ou volumétrica (interna). Na cristalização superficial os embriões são formados próximos da superfície do material, enquanto na volumétrica os cristais formados ficam distribuídos ao longo de todo o volume do material. A cristalização superficial ocorre mais facilmente por que a superfície é mais susceptível à contaminação e à mudança de composição devido à evaporação seletiva (menor energia de ativação), enquanto que a cristalização volumétrica requer um maior grau de super-resfriamento (maior energia de ativação).

Há dois tipos de nucleação volumétrica, a homogênea e a heterogênea. A nucleação homogênea ocorre quando os núcleos formados possuem a mesma composição química dos cristais que crescem sobre eles. Neste caso não há nenhum local preferencial para que ocorra a nucleação. No entanto, a nucleação homogênea necessita que a matriz seja química, estrutural e energeticamente homogênea. A nucleação heterogênea ocorre com maior frequência que a homogênea, pois a formação de núcleos inicia-se em sítios preferenciais como partículas de impurezas ou defeitos existentes no vidro exigindo menor energia de ativação.

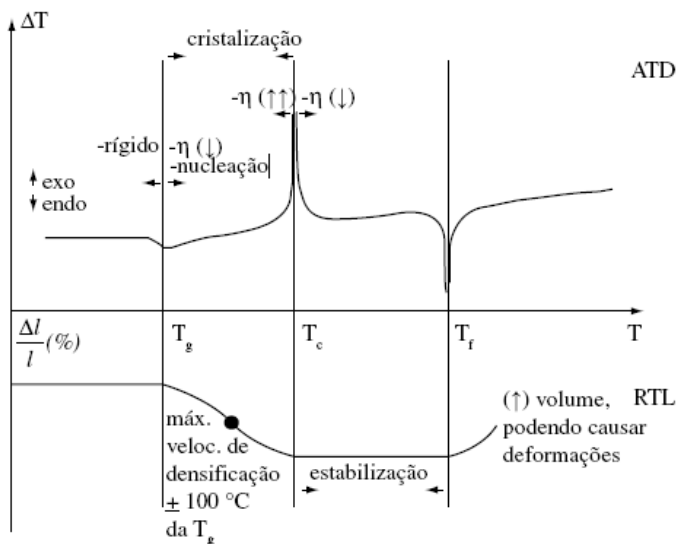
Após a formação dos núcleos irá ocorrer o crescimento dos cristais. A eficiência deste crescimento está relacionada à difusão atômica e sobretudo da viscosidade do sistema, ou seja, está relacionada ao transporte de elementos químicos até a superfície do cristal em desenvolvimento e este transporte depende da temperatura e do tempo (NAVARRO, 1991; VARSHNEYA, 1994).

O processo de cristalização pode ser muito complexo, pois varias fases cristalinas podem ser formadas simultaneamente. Geralmente, a composição do cristal é diferente da composição da matriz vítrea. Isso indica que a composição da interface cristal - vidro está variando constantemente (NAVARRO, 1991).

As características e propriedades dos materiais vitrocerâmicos também podem ser controladas pela composição do vidro precursor e pelo tratamento térmico aplicado, pois estes fatores irão alterar a morfologia, a quantidade, o tamanho e a distribuição dos cristais formados (SOUZA, 2007).



A Figura 3.5 mostra um esquema representando curvas de análise térmica diferencial (ATD) e de retração térmica linear (RTL) de um compacto de pós vitrocerâmico hipotético, onde  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea,  $T_c$  é a temperatura de cristalização,  $T_f$  a temperatura de fusão e  $\eta$  a viscosidade (OLIVEIRA & MONTEDO, 2007). Nela é possível observar como o material se comporta durante o tratamento térmico para que ocorra a sinterização e a cristalização. Quando o material é aquecido acima da temperatura de transição vítrea ocorre um aumento da mobilidade atômica, e a viscosidade diminui de forma gradativa o que resulta inicialmente em uma elevada taxa de densificação do compacto, por fluxo viscoso. Quando é atingida a temperatura de cristalização ocorre a densificação máxima do material resultante de um ordenamento estrutural. À medida que a temperatura vai aumentando, um aumento de volume é observado.



**Figura 3.5 - Esquema representando as curvas de análise térmica diferencial (ATD) e de retração térmica linear (RTL) de um compacto de pós vitrocerâmico hipotético (OLIVEIRA e MONTEDO, 2007).**

Muitas vezes a cristalização de um material vítreo pode ser feita paralelamente à sinterização do material. Antes da sinterização, o

material é moído para que fique na forma de pó e com uma distribuição granulométrica adequada ao processo de conformação. Depois de conformada, a peça é submetida a um tratamento térmico em condições ajustadas para promover tanto a cristalização como a sinterização.

A sinterização ocorre a partir de 1/2 a 2/3 da temperatura de fusão (em °C), o suficiente para causar difusão atômica ou fluxo viscoso. A sinterização pode ser genericamente definida como um processo de união entre duas ou mais partículas sem a fusão do material decorrente da transferência de átomos de uma partícula à outra (LEE & RAINFORTH, 1994; JEAN & GUPTA, 1992). Durante a sinterização ocorrem mudanças no formato, no tamanho, e no número de poros além do crescimento de grãos. Estas alterações, em geral, têm como consequência o aumento da densidade e da resistência mecânica do material.

A densificação do material ocorre através de três mecanismos: rearranjo de partículas, solução e reprecipitação, e sinterização no estado sólido (JEAN & GUPTA, 1992). A etapa de rearranjo das partículas é resultante da formação de fase líquida e o preenchimento dos poros é resultante da redistribuição desta fase líquida. Neste caso, o volume de fase líquida presente, a viscosidade desta fase líquida, o tamanho dos poros iniciais e as características da interface líquido-sólido são fatores que devem ser analisados. Na etapa de solução e reprecipitação ocorre o transporte de massa através da solução na fase líquida e reprecipitação nos contornos de poros. Nesta etapa, os principais parâmetros de controle são o volume de fase líquida e a relação entre as solubilidades sólido-líquido. A terceira e última etapa que é a de sinterização no estado sólido ocorre a partir do momento em que um esqueleto rígido é formado.

É importante salientar que quanto menor o tamanho de partícula, maior a taxa de densificação, mas a redução do tamanho de partícula também pode favorecer a cristalização superficial do vidro resultando em um efeito inverso, ou seja, pode resultar na redução da taxa de sinterização por fase líquida (KIM et al., 1989).

### 3.3 – Referências

BARSOUM, M.W. **Fundamentals of ceramics**. New York: McGraw-Hill, 1997.

BUENO, A. B. **Estudo Estrutural e Cristalização em Vidros Fluorogermanatos**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, p. 25, 1999.

CLEMENT, J.; MANERO, J.M.; PLANELL, J.A.; AVILA, G.; MARTINEZ, S. Analysis of the structural changes of a phosphate glass during its dissolution in simulated body fluid. **Journal of Materials Science-Materials in Medicine**, v. 10, n. 12, p. 729-732, 1999.

FERNANDES, M. H. F. V. **Introdução à ciência e tecnologia do vidro**. Aveiro, Portugal: Ed. Universidade Aberta, 1999.

JEAN, J.; GUPTA, T. K. Liquid-phase sintering in the glass-cordierite system: particle size effect. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 18, p. 4967-4973, 1992.

KIM, H. S.; RAWLINGS, R. D.; ROGERS, P. S. Sintering and crystallization phenomena in silceram glass. **Journal of Materials Science**, v. 24, n. 3, p. 1025-1037, 1989.

LEE, E. W.; RAINFORTH, M. W. **Ceramic Microstructures: Property control by processing**. London: Chapman & Hall, 1994.

MONTEDO, O. R. K.; REITZ, G. M.; BERTAN, F. M.; PICCOLI, R.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. Vitrocerâmico do Sistema LZSA Obtido por Laminação de Pós. In: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu, 17º CBECIMAT, 2006. p. 1714-1723.

NAVARRO, J. M. F. **El Vidrio**. 2. Ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Fundación Centro Nacional del Vidrio, p. 47 - 58, 1991.

OLIVEIRA, A. P. N.; MONTEDO, O. R. K. Esmates Vitrocerâmicos: Características e Soluções Técnicas. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, v. 12, n. 3, p. 11-14, maio/junho, 2007. Disponível em:

<http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v12n03/v12n3a02.pdf>. Acesso em: 30 novembro 2009.

PARTRIDGE, G. **Electronic Ceramics**, New York: Elsevier, p. 121, 1991.

RIANO, L. P. N. **Preparação e Caracterização Óptica de Vidros Dopados com Terras Raras Contendo Nonoestruturas de Prata**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Programa de Ciência dos Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, p. 26–28, 2006.

SOUZA, E. **Processamento e Caracterização de Vitrocerâmico Celular do sistema LZSA**. 2007. 138 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 22, 2007.

STRNAD, Z.; **Glass-ceramic Materials: Glass Science and Technology**, New York: Elsevier Science Publishing, v. 8, 1986.

VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. London: Academic Press, 1994.

ZARZYCKI, J. **Glass and the Vitreous State**. Cambridge: Cambridge University Press, p. 505, 1991.

## **CAPÍTULO 4 – Obtenção e Caracterização de Vidros e Vitrocerâmicos do Sistema $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CaO}$**

No capítulo anterior foi apresentado o embasamento teórico necessário para o desenvolvimento de materiais vítreos e vitrocerâmicos. Neste capítulo discute-se como foram preparados os vidros que foram utilizados para produzir as vitrocerâmicas celulares que terão suas propriedades e características analisadas para verificar sua compatibilidade no meio biológico.

Foram preparadas quatro composições diferentes de vidros, com base no sistema  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ , denominados de vidros D, E, F e G. Após preparados, os vidros foram caracterizados por difração de raios X, fluorescência de raios X, dilatometria, análise térmica simultânea: análise termogravimétrica/análise térmica diferencial e picnometria a hélio. Para formular estes vidros foi observada a composição do Bioglass 45S5 desenvolvido por Hench. O  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{P}_2\text{O}_5$  foram utilizados como formadores de retículo e o CaO e o  $\text{Na}_2\text{O}$  foram utilizados como fundentes (modificadores de retículo).

Os vidros preparados foram utilizados para fabricar vitrocerâmicas celulares por espumação direta ou pelo método da réplica. A diferença entre os vidros preparados é a quantidade de  $\text{Na}_2\text{O}$  e CaO. A quantidade de CaO aumenta e a quantidade de  $\text{Na}_2\text{O}$  diminui do vidro D para o vidro G. O objetivo de alterar a concentração de CaO e  $\text{Na}_2\text{O}$  foi avaliar a influência da concentração destes óxidos nas propriedades dos vidros. Esperava-se que aumentando a concentração de CaO seria possível aumentar a viscosidade do vidro a fim de reter a maior quantidade de gás possível para conseqüentemente obter uma porosidade adequada para que a vitrocerâmica celular produzida a partir destes vidros pudesse ser aplicada como substituto do tecido ósseo. Um aumento da concentração de CaO e diminuição da concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$  também poderia diminuir o coeficiente de expansão térmica e aumentar a estabilidade dimensional.

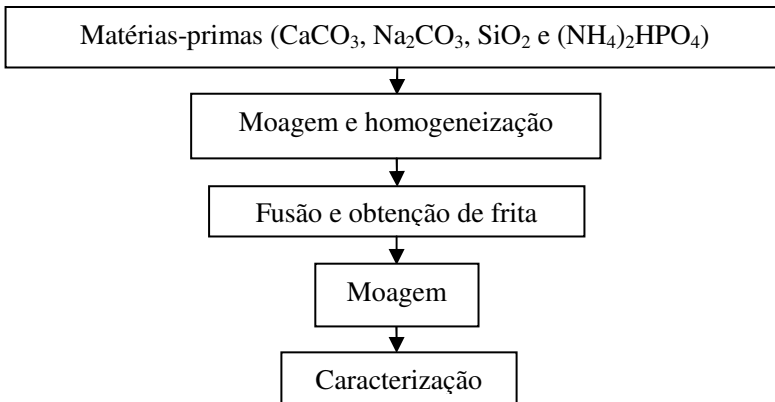
Usando uma composição do sistema  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CaO}$  também esperava-se que ocorresse a formação de uma fase cristalina à base de fosfato de cálcio após o tratamento térmico para aumentar a bioatividade do material.

#### 4.1 – Materiais utilizados

- Carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), pureza analítica (PA), Nuclear
- Fosfato de amônio dibásico  $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ , PA, Vetec
- Carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), PA, Nuclear
- Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), PA, Sigma Aldrich

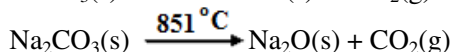
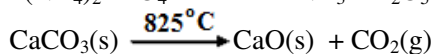
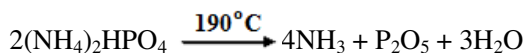
#### 4.2 – Preparação dos vidros

O fluxograma da Figura 4.1 apresenta esquematicamente a metodologia utilizada neste trabalho, para a obtenção dos vidros. Primeiramente as matérias-primas foram misturadas e homogeneizadas em moinho de bolas tipo periquito por 15 min. Posteriormente, foi feita a fusão dos vidros em cadinho de ZAS (formulação: 74 % de zircônia, 21 % de alumina e 5 % em massa de caulim). Os cadinhos de ZAS foram preparados de acordo com a maneira descrita por LORENZI (2004). Após a fusão dos vidros em forno Botton Loading (Schaly) os vidros foram vertidos em uma placa de aço. Os vidros D e E foram fundidos a  $1200^\circ\text{C}$  e os vidros F e G foram fundidos a  $1300^\circ\text{C}$ . Os vidros obtidos foram moídos em moinho de bolas tipo periquito por 30 min, peneirados e classificados nas granulometrias de  $45\text{ }\mu\text{m}$ ,  $75\text{ }\mu\text{m}$  e  $106\text{ }\mu\text{m}$ .



**Figura 4.1 - Fluxograma mostrando as principais etapas para obtenção dos vidros.**

Na Tabela 4.1 são mostradas as composições em massa e na Tabela 4.2 são mostradas as composições em mol dos vidros preparados. Para o cálculo da quantidade dos reagentes foram levadas em consideração as seguintes reações:



**Tabela 4.1 - Composições químicas ponderais dos vidros.**

Vidro	SiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	CaO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)
D	51,26	8,08	11,49	29,17
E	51,31	8,09	13,80	26,80
F	51,36	8,10	16,11	24,43
G	51,41	8,10	18,44	22,05

**Tabela 4.2 - Composições químicas molares dos vidros.**

Vidro	SiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	CaO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)
D	53,80	3,59	12,92	29,68
E	53,73	3,58	15,48	27,21
F	53,65	3,58	18,04	24,73
G	53,57	3,58	20,58	22,27

### 4.3 – Métodos de caracterização dos vidros

#### 4.3.1 – Fluorescência de raios X

A análise química dos vidros foi realizada através da técnica de fluorescência de raios X utilizando um equipamento Philips, modelo PW 2400 com tubo de 3kW e alvo de ródio.

### **4.3.2 - Difractometria de raios X**

A difratometria de raios X foi empregada para confirmar o estado amorfo dos vidros obtidos e para determinar as fases cristalinas presentes nos vidros após eles serem submetidos a tratamento térmico. As medidas foram realizadas em um Difratorômetro de raios X Philips, modelo PW 1830, utilizando um tubo de cobre ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ) na geometria de reflexão, em intervalos que variam entre  $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ .

### **4.3.3 - Análise térmica simultânea**

Através do equipamento de análise térmica simultânea (ATG-ATD) de alta temperatura Mettler Toledo TGA/SDTA851 foram determinadas as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_c$ ) e de fusão ( $T_f$ ). Também foi possível determinar o mecanismo de cristalização e as reações físico-químicas que ocorrem com o material quando tratado termicamente. As análises foram feitas em atmosfera de nitrogênio, com uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , em um intervalo de temperatura compreendido entre 20 e  $1500^\circ\text{C}$ , usando-se um cadinho de alumina vazio como referência. Os picos endotérmicos presentes no termograma resultante desta análise são associados a reações de fusão, decomposição ou dissociação e os picos exotérmicos são relacionados às mudanças de fase cristalina.

### **4.3.4 – Análise dilatométrica**

Esta técnica foi utilizada para determinar as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e os coeficientes de expansão térmica (CET) dos vidros. Para realizar esta análise os vidros foram fundidos na forma de bastonetes e foram submetidos ao ensaio de dilatométrica por contato em um Dilatômetro BP Engenharia, modelo RB-115, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  e um intervalo de temperatura entre 15 e  $500^\circ\text{C}$ .

### **4.3.5 – Densidade real**

Para a determinação da densidade real dos vidros foi utilizado a picnometria de gás hélio. As medidas foram realizadas em um



equipamento Micromeritics, modelo Accupyc 1330 utilizando amostras na forma de pós.

## 4.4 – Resultados e discussão

### 4.4.1 – Fluorescência de raios X

As quantidades dos óxidos presentes nos vidros são mostradas na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3 - Composição química dos vidros obtida por análise de fluorescência de raios X dada em porcentagem em massa.**

	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zr	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Sr
D	54,8	8,1	12,2	22,8	1,2	0,5	0,1	0,1	0,1	0,04
E	54,7	8,0	14,0	20,9	1,6	0,3	0,2	0,1	0,1	0,06
F	54,1	7,9	16,1	17,8	2,6	1,1	0,2	0,1	0,1	0,06
G	54,4	7,8	18,0	15,6	2,6	1,0	0,2	0,2	0,1	0,07

Pequenos desvios em relação às porcentagens calculadas ocorrem, pois os cálculos das cargas necessárias para fabricação do vidro não representam exatamente as composições na prática. Esses cálculos não envolvem fatores incontroláveis como alterações no teor de umidade presentes nas matérias-primas, contaminações por dissolução dos refratários, perdas de carga devido ao transporte ou perdas por volatilização durante o processo de fusão.

Além dos óxidos esperados (SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O) foi observada a presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zr, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub> e Sr. A presença de Sr (estrôncio) pode ser confundida com a presença de Zr (zircônio), pois os raios X emitidos pelo Sr durante a análise são muito próximos aos do Zr. A presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Zr é resultante da contaminação do vidro durante o processo de fusão, pois os cadinhos utilizados eram de ZAS cuja composição química é 74% de zircônia, 21% de alumina e 5% de caulim.

Essa contaminação muitas vezes pode ser explicada pela acidobasicidade dos vidros que é de 3,1274 para o vidro D; 3,1397 para o vidro E; 3,1522 para o vidro F e 3,1653 para o vidro G de acordo com a equação de Lux e Sanderson. Mas, como o cadinho de ZAS apresenta um caráter praticamente neutro e não há uma diferença significativa na

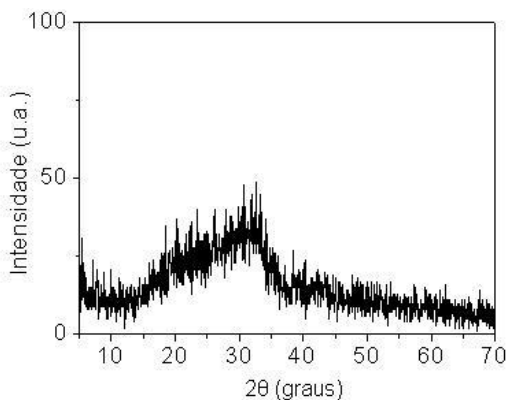
acidobasicidade dos vidros, presume-se então que o aumento de contaminação não se deve a diferença de acidobasicidade nos vidros. A porcentagem de contaminante nos vidros F e G são semelhantes e maiores que a dos vidros D e E. Essa diferença pode estar associada à temperatura na qual os vidros foram submetidos durante seu processo de fabricação (vidros D e E 1200°C e vidros F e G 1300°C).

À medida que aumenta a temperatura na qual os vidros são fundidos, é esperada uma diminuição na viscosidade dos vidros. Quando a viscosidade do vidro é muito baixa, ele tende a apresentar fervura durante o processo de fusão, facilitando as reações com o cadinho, aumentando a quantidade de contaminantes. Esse fato explica por que há uma maior concentração de contaminantes nos vidros F e G. Uma possível solução para este problema seria baixar a temperatura na qual os vidros F e G foram submetidos, porém isso poderia resultar numa massa vítrea não homogênea.

Mas vale lembrar que a alumina que está presente como contaminante já é usada no meio biológico e desta forma espera-se que a sua presença não interfira na biocompatibilidade do material. Além disso, a presença de contaminantes pode auxiliar o processo de cristalização já que atua como sítios de nucleação (FERREIRA, 2007).

#### **4.4.2 – Difração de raios X**

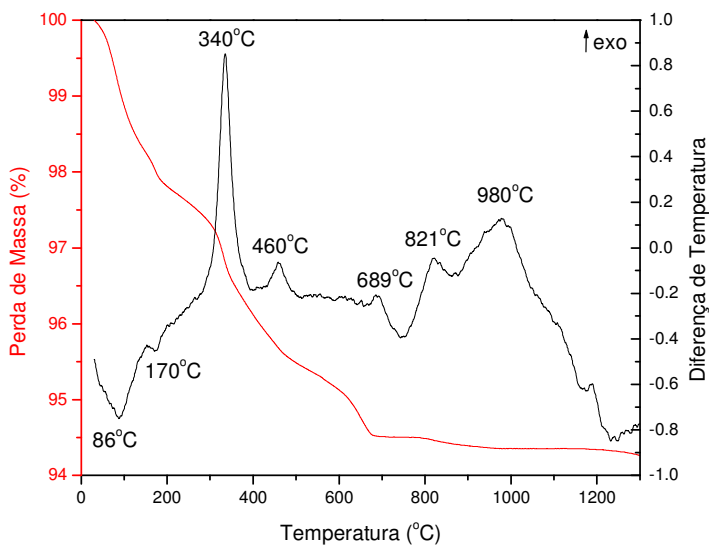
Essa técnica foi utilizada para comprovar se os vidros preparados eram mesmo materiais amorfos. Os difratogramas resultantes das análises dos vidros D, E, F e G são todos típicos de materiais vítreos, onde não há um ordenamento estrutural periódico de longo alcance como é mostrado no difratograma do vidro D da Figura 4.2.



**Figura 4.2 - a) Difratomogramas de raios X do vidro D.**

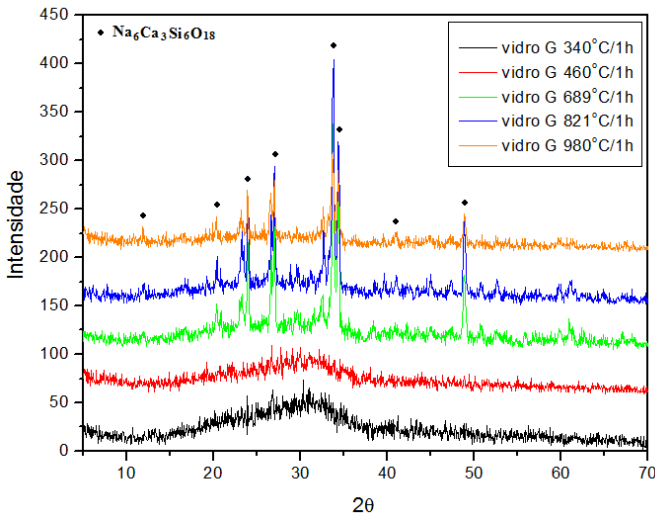
#### 4.4.3 – Análise térmica simultânea

Como as curvas de ATG e ATD dos vidros D, E, F e G são muito semelhantes então optamos por mostrar apenas as curvas de ATG e ATD do vidro G registrada a uma taxa de aquecimento de 10°C/min na Figura 4.3.



**Figura 4.3 - a) Curvas resultantes das ATG e ATD do vidro vidro G.**

Os resultados das ATG dos vidros D, E, F e G mostram que ocorre uma perda de massa média de 5%. Essa perda de massa pode ser atribuída à evaporação da água livre em 100°C e perda dos grupos OH<sup>-</sup> em aproximadamente 400°C. Os picos endotérmicos observados em torno de 86 e 170 correspondem à desidratação. A temperatura de transição vítrea não pôde ser facilmente observada, mas sabe-se que ela deve ocorrer abaixo da temperatura de cristalização. De acordo com JALOTA (2006) em 300°C pode ocorrer a formação da fase NaCaPO<sub>4</sub> quando se faz o tratamento térmico de vidros do sistema Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de acordo com HOLAND et al. (2008) um pico endotérmico localizado em aproximadamente 670°C pode indicar a transformação de fase sólido-sólido da fase NaCaPO<sub>4</sub> e a presença de um pico exotérmico próximo a 680°C de acordo com CORREA et al. (2007) indica a cristalização da fase Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>. Como estas transformações de fase eram mais evidentes no vidro G optou-se por tratar este vidro nas temperaturas (340, 460, 689, 821 e 980°C) em que são observados picos característicos de transformações de fase e cristalização por 1 h e fazer análise de DRX destas amostras para verificar quais as transformações que ocorrem nestas temperaturas. Os difratogramas resultantes da análise de DRX são mostrados na Figura 4.4.



**Figura 4.4 - Difratogramas do vidro G tratado termicamente a diferentes temperaturas por 1h.**

Pode-se observar que as amostras de vidro G tratadas termicamente a 340 e 460°C são típicos de materiais amorfos onde não há uma organização estrutural, ou seja, o pico exotérmico observado a 300°C não pode ser atribuído a formação da fase  $\text{NaCaPO}_4$ . Presume-se então que este pico seja resultante da criação de domínios na superfície do material. Este fato é atribuído à separação da fase amorfa presente nos vidros. A separação de fase é esperada quando íons de elevada valência tais como  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{P}^{5+}$  estão presentes no vidro. Neste caso, cada tipo de íon tende a se concentrar em uma fase amorfa diferente, essa separação de fase tem um efeito catalítico na nucleação e cristalização do vidro (FERNANDES, 1999).

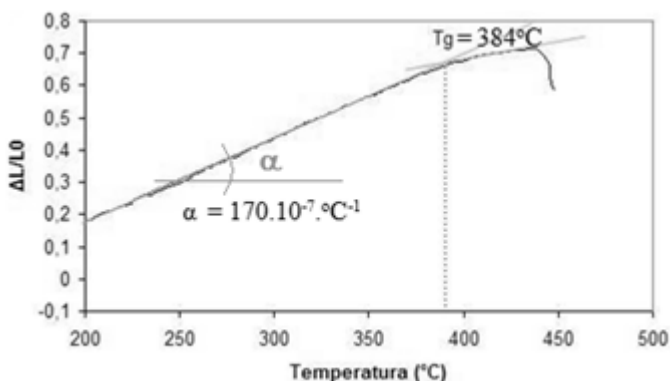
O difratograma do vidro G tratado a 689°C indica o início da cristalização da fase  $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$  ou da fase  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ , pois estas duas fases apresentam os mesmos picos característicos. Trabalhos de BOCCACCINI et al. (2007), LIN et al. (2005) e LEFEBVRE et al. (2007) também reportam a presença de um pico de cristalização em 750°C referente à formação da fase  $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$  a partir da cristalização do Bioglass 45S5 que tem composição semelhante a dos vidros preparados neste trabalho. Essa diferença entre a temperatura de cristalização resultante da análise e a citada na literatura pode ser resultante do tamanho de partícula ou da taxa de aquecimento durante o ensaio que podem provocar alterações nas temperaturas características.

De acordo com os termogramas dos vidros D, E, F e G em 1164°C inicia a fusão dos vidros e os dois picos endotérmicos (sinal máximo) em 1215 e 1230°C podem ser atribuídos à fusão de duas fases cristalinas diferentes.

De acordo com os gráficos resultantes da análise térmica diferencial, a variação da concentração de  $\text{CaO}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  não provocou mudanças significativas nas temperaturas de fusão dos vidros D, E, F e G.

#### 4.4.4 – Análise dilatométrica

A Figura 4.5 representa a curva de dilatação térmica resultante da análise de dilatometria por contato do vidro D. O coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ) é igual ao coeficiente angular da reta que está presente na curva de dilatação térmica dos vidros, então determina-se a melhor reta e através da equação da reta determina-se o valor do  $\alpha$ .



**Figura 4.5 - a) Curvas de dilatação térmica do vidro D, b) vidro E, c) vidro F e d) vidro G.**

Os coeficientes de expansão térmica dos vidros D, E, F e G medidos são  $170 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $131 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $145 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  e  $116 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  ( $\approx 25^\circ - 400^\circ\text{C}$ ), respectivamente. A  $T_g$  do vidro D é  $384^\circ\text{C}$ , do vidro E é  $402^\circ\text{C}$ , do vidro F  $429^\circ\text{C}$  e do vidro G é  $450^\circ\text{C}$ .

O aumento da quantidade de CaO ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e diminuição da quantidade de  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\text{Na}^+$ ) provocou uma diminuição do coeficiente de expansão térmica do vidro D para o G. Esse fato deve-se ao íon alcalino terroso duplamente carregado ( $\text{Ca}^{2+}$ ) que tem efeito menos destrutivo sobre a rede. Esse fato também é evidenciado quando é feito o cálculo do coeficiente de expansão térmica linear de acordo com a equação (3.5).

Os coeficientes de expansão térmica dos vidros D, E, F e G calculados são  $159,37 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $153,03 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $146,53 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  e  $140,09 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  ( $\approx 25^\circ - 400^\circ\text{C}$ ), respectivamente.

Como esperado, o vidro G, com maior teor de CaO, apresenta um menor coeficiente de dilatação térmica. Os valores dos coeficientes de expansão térmica medidos e calculados de acordo com o método de Appen apresentam uma pequena variação. Essa variação pode ser decorrente da presença de alumina nos vidros que pode ter contribuído para que ocorresse uma melhora na estabilidade química e uma diminuição do coeficiente de expansão térmica.

#### 4.4.5 – Densidade real

A Tabela 4.4 mostra os valores da densidade real dos vidros D, E, F e G medida por picnometria de gás hélio.

**Tabela 4.4 - Densidade real dos vidros D, E, F e G.**

<b>Amostra</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
vidro D	2,58
vidro E	2,57
vidro F	2,56
vidro G	2,51

Segundo Appen, a densidade teórica ( $\rho$ ) dos vidros pode ser calculada a partir da equação (3.1). O fator de cálculo do componente CaO é 14,4 e do Na<sub>2</sub>O é 20,2 então de acordo com a equação da densidade teórica dos vidros é possível afirmar que quando a concentração de CaO aumenta e a concentração de Na<sub>2</sub>O diminui, a densidade do vidro tende a aumentar. No entanto, este fato não foi observado analisando a densidade dos vidros D, E, F e G conforme mostrado na Tabela 4.4.

A entrada do íon Ca<sup>2+</sup> que apresenta um raio iônico 1,00 Å comparado à entrada de um íon Na<sup>+</sup> com raio iônico igual a 0,99 Å na estrutura vítrea não provoca alterações nos interstícios reticulares existentes entre as unidades tetraédricas, mas dá lugar a uma maior concentração de massa já que a massa atômica do Ca<sup>2+</sup> é 40,078 u e a massa atômica do Na<sup>+</sup> é 22,897 u; desta forma a substituição de íons Na<sup>+</sup> por íons Ca<sup>2+</sup> deve provocar um aumento na densidade do material. Além de apresentar uma massa atômica mais elevada o Ca<sup>2+</sup> estabelece um maior número de ligações entre os átomos de oxigênio e os átomos de silício em relação ao Na<sup>+</sup> resultando em uma estrutura mais densa (TORO, 2005).

Do vidro D para o G a quantidade de CaO aumenta. Desta forma, deveria ocorrer um aumento da densidade do vidro. Mas o aumento da densidade não foi observado; na verdade a densidade diminuiu do vidro D para o G. Esse fato pode ser explicado pelo aumento da concentração de Al<sup>3+</sup> do vidro D para o G conforme indica o resultado da análise química feita por fluorescência de raios X. Um aumento a concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provoca um aumento do volume da estrutura vítrea e desta forma uma diminuição da densidade (NAVARRO, 1991).

É importante salientar que todos os vidros preparados neste trabalho foram resfriados com taxas semelhantes, de modo que sua densidade pode ser comparada. Se um vidro for resfriado mais rapidamente que outro um deles pode ficar com uma estrutura mais aberta e consequentemente sua densidade será menor do que um outro vidro de mesma composição mas que foi resfriado de uma maneira mais lenta (FERNANDES, 1999). Podemos então comparar o vidro D com o vidro E e o vidro F com o vidro G.

A menor densidade dos vidros F e G podem ser explicadas pela temperatura na qual estes vidros foram vertidos, 1300°C. Nessa temperatura eles apresentam uma viscosidade menor e um maior espaçamento entre os átomos devido à elevada energia cinética; assim, a estrutura dos vidros irá se solidificar de forma mais aberta e a densidade dos vidros será menor.

#### 4.5 – Conclusões

Misturando e fundindo os reagentes  $\text{SiO}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{CaCO}_3$ , foi possível obter vidros do sistema  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CaO}$  com a composição esperada. Os vidros apresentaram uma pequena contaminação por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Zr, pois foram fundidos em cadinhos de ZAS, mas essa contaminação pode ser reduzida utilizando um cadinho de platina. Análises térmicas e de difração de raios X indicam que em 300°C ocorre a separação da fase amorfa presente nos vidros e os íons  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{P}^{5+}$  passam a se concentrar cada um em uma fase amorfa diferente. As fases cristalinas formadas após o tratamento térmico dos vidros são  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  e  $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . De acordo com os gráficos resultantes da análise térmica diferencial e difração de raios X a variação da concentração de CaO e  $\text{Na}_2\text{O}$  não provoca mudanças significativas nas temperaturas de fusão dos vidros e nem nas fases cristalinas formadas.

O aumento da quantidade de CaO ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e diminuição da quantidade de  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\text{Na}^+$ ) provocou uma diminuição do coeficiente de expansão térmica do vidro D para o G. Esse fato deve-se ao íon alcalino terroso duplamente carregado ( $\text{Ca}^{2+}$ ) que tem efeito menos destrutivo sobre a estrutura do vidro. O aumento da concentração de CaO e redução na concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$  deveria provocar um aumento da densidade, mas os vidros que têm uma maior quantidade de  $\text{Al}^{3+}$  apresentaram uma densidade menor pois o aumento da concentração de



$\text{Al}_2\text{O}_3$  provoca um aumento do volume da estrutura vítrea e desta forma uma diminuição da densidade.

É possível estimar os valores de acidobasicidade, densidade, coeficiente de expansão térmica linear, temperatura de fusão, mas é importante saber que alguns parâmetros experimentais podem influenciar estes valores.

#### 4.6 – Referencias

BOCCACCINI, A. R.; CHEN, Q.; LEFEBVRE, L.; GREMILLARD, L.; CHEVALIER, J. Sintering, crystallisation and biodegradation behaviour of Bioglass-derived glass-ceramics. **Journal The Royal Society of Chemistry**, Faraday Discussion, v. 136, p. 27–44, 2007. Disponível em: [http://www.rsc.org/delivery/\\_ArticleLinking/DisplayArticleForFree.cfm?doi=b616539g&JournalCode=FD](http://www.rsc.org/delivery/_ArticleLinking/DisplayArticleForFree.cfm?doi=b616539g&JournalCode=FD). Acesso em 27 março 2009.

CORREA, D.; BRITO, L.; DELGADO, J.; GRACIA, R.; MARTINEZ, S.; AVILA, G.; JORDAN, R. **Obtencion de um Material Vítreo Bioactivo como Sibstituto Del Tejido Óseo**. VII Congresso de la Sociedad Cubana de Bioingeniería Habana, ISBN 978-959-212-236-9, 2007. Disponível em: <http://cencomed.sld.cu/socbio2007/trabajos/pdf/t025.pdf>. Acesso em 10 Mai. 2009.

FERREIRA, F. C. M. **Comportamento sob abrasão em polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) irradiado**. 2007. 137 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2007.

FERNANDES, M. H. F. V.; **Introdução à Ciência e Tecnologia do Vidro**, 1 ed. Lisboa: Ed. Universidade Aberta, 1999.

HOLAND, W.; RITZBERGER, C.; APEL, E.; RHEINBERGER, V.; NESPER, R.; KRUMEICH, F.; MONSTERC, C., ECKERTC H. Formation and crystal growth of needle-like fluoroapatite in functional glass-ceramics. **Journal of Materials Chemistry**, DOI: 10.1039/b714913a, v. 18, p. 1318–1332, 2008.

JALOTA, S.; BHADURI, S. B.; TAS, A. C. A New Rhenanite ( $\beta$ -NaCaPO<sub>4</sub>) and Hydroxyapatite Biphasic Biomaterial for Skeletal Repair. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, DOI: 10.1002/jbm.b.30598, p. 304–316, 2006.

JAMES, P. F., JONES, R.W.; Glass Ceramics. In: CABLE, M., PARKER, J. M. **High- Performance Glasses**. New York: Blackie, Glasgow, p. 102-113, 1992.

LEFEBVRE, L.; CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L.; ZENATI, R.; THOLLET, G.; BERNACHE ASSOLANT, D.; GOVIN, A.; Structural transformations of bioactive glass 45S5 with thermal treatments. **Acta Materialia**, v. 55, n. 10, p. 3305–3313, 2007.

LIN, C. C.; HUANG, L. C.; SHEN, P.; Na<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based bioactive glasses. Part 1: Elasticity and structure, **Journal of non-crystalline solids**, v.351, n. 40-42, p. 3195-3203, 2005.

LORENZI, E. S. **Vidros bactericidas no tratamento microbiológico de água**. 2004. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

NAVARRO, J. M. F. **El Vidrio**. 2. Ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Fundación Centro Nacional del Vidrio, p. 47 - 58, 1991.

TORO, M. E. N. **Desarrollo y Caracterización de Materiales Biodegradables para Regeneración Ósea**. 2005. 300 f. Tese (Doctor em Ciencias-Especialidad Ingeniería Química) - Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2005.

ZANOTTO, E.D.; Isothermal and adiabatic nucleation in glass. **Journal of Non Crystalline Solids**, Elsevier, v.89, n. 3, p. 361-370, 1987.

## **CAPÍTULO 5 – Obtenção e Caracterização de Vitrocerâmicas Celulares por Espumação Direta**

O principal objetivo desta etapa do trabalho foi preparar vitrocerâmicas celulares que possam ser empregadas como suporte estrutural no preenchimento de falhas ósseas. Para isso, foram preparadas diversas cerâmicas celulares usando os vidros D, E, F e G e  $\text{CaCO}_3$  como agente espumante. Foram analisadas as características e as propriedades dessas vitrocerâmicas celulares para determinar qual(is) é (são) a(s) que apresenta(m) características que conciliem porosidade e resistência mecânica semelhante ao tecido ósseo no qual será inserido, para permitir a entrada das células e o crescimento do tecido e garantir suporte estrutural, enquanto a matriz extracelular não está mineralizada o suficiente para fazê-lo.

Dentre as amostras estudadas, buscou-se identificar aquelas que pudessem alcançar propriedades que justificassem um futuro estudo *in vivo*. Nesse sentido, não os melhores valores para cada propriedade estudada, mas a melhor combinação de valores foi analisada.

### **5.1 – Desenvolvimento dos materiais celulares**

Vitrocerâmica celular é um material vitrocerâmico constituído por várias células orientadas aleatoriamente em três dimensões, estas células podem ser fechadas ou abertas. Se as células comunicam-se entre suas faces, formando uma rede de vazios intercoentados pela rede de filamentos sólidos, o material celular é chamado reticulado ou esponja (células abertas). Se as células são isoladas umas das outras, com os poros enclausurados dentro da estrutura sólida, o material celular é chamado espuma (células fechadas) (MONTANARO, 1998).

As primeiras vitrocerâmicas celulares foram preparadas em 1930 quando KERN e KITAIGORODSKI misturaram sílica amorfa moída com 20% em massa de carvão vegetal e agentes plastificantes (ácido clorídrico ou solução de NaOH) e aqueceram esta mistura que resultou em um material altamente poroso de vidro. Em 1932, KITAIGORODSKI iniciou a produção industrial de espuma vítrea no Instituto Mendeliev, em Moscou, utilizando  $\text{CaCO}_3$  como agente espumante e em 1940, LYTLE começou a produzir espumas vítreas

através da adição de dióxido de carbono ao vidro fundido (POKORNY, 2006).

Em 1914, a primeira guerra mundial impulsionou as pesquisas, o desenvolvimento, e a produção das vitrocerâmicas celulares, pois elas eram utilizadas como isolante térmico (não inflamável) das paredes, assoalhos e tetos internos de navios e submarinos. Os resultados mais importantes destas pesquisas foram patenteados pela Pittsburg Plate Glass e pela Corning Glass Works (SCARINI et al. 2005 in SCHEFFLER & COLOMBO, 2005).

Além de serem usadas como isolante térmico as vitrocerâmicas celulares também podem ser utilizadas na construção civil como isolantes térmicos e acústicos, nas indústrias de fundição como filtros e reguladores de fluxo, na área automobilística como suportes para catalisadores e na área médica como suporte para o crescimento do tecido ósseo.

É a estrutura porosa e a composição química das vitrocerâmicas celulares que proporcionam uma incomparável combinação de propriedades físicas. Elas apresentam alta porosidade, baixa densidade aparente, não são tóxicas, nem inflamáveis, possuem uma alta resistência à oxidação e estabilidade dimensional sob variações de temperatura e umidade, apresentam boa resistência mecânica à compressão e resistência à bactérias (SPIRIDONOV & ORLOVA, 2003).

## **5.2 – Preparo de espumas vitrocerâmicas**

O preparo de espumas vitrocerâmicas pode ser feito através da mistura de vidro moído com agentes espumantes. Quando esta mistura é tratada termicamente o vidro começa a se fundir e o agente espumante se decompõem formando um gás que irá se difundir pelo vidro fundido e dará forma a estrutura porosa. Fatores como a viscosidade do vidro fundido, a temperatura de fusão do vidro e a temperatura de decomposição do agente espumante terão grande influência no tamanho e na quantidade dos poros da espuma. Outras variáveis importantes são o tamanho de partícula e o tipo de agente formador de poros. A temperatura máxima de trabalho está relacionada à estabilidade da estrutura da espuma, que é controlada pela viscosidade do vidro fundido. Se a temperatura for muito elevada, a viscosidade pode ficar tão baixa que a estrutura da espuma não se mantém. Se a temperatura

for muito baixa, a viscosidade do vidro fica muito elevada, e a expansão do gás torna-se mais difícil (SCARINI et al. 2005 in SCHEFFLER & COLOMBO, 2005).

A taxa de aquecimento durante o tratamento térmico também pode provocar alterações na estrutura da espuma. Um aquecimento rápido pode provocar trincas na estrutura celular, enquanto que um aquecimento lento fará com que o gás do agente espumante seja liberado, antes mesmo que a viscosidade do vidro esteja baixa o suficiente para permitir que o vidro se expanda (MEIER, 2005).

A viscosidade e a temperatura de tratamento térmico são muito sensíveis às mudanças de composição química e a composição química pode ser afetada pela quantidade de agente espumante. O mesmo tipo de agente espumante pode formar espumas bem diferentes e sua concentração deve ser controlada. Este fato ocorre pois o CaO formado pela decomposição do  $\text{CaCO}_3$  é incorporado ao vidro e provoca uma diminuição na viscosidade fazendo com que o gás possa se difundir mais facilmente e desta maneira possa até sair completamente do vidro fundido (SCARINI et al. 2005 in SCHEFFLER & COLMBO, 2005).

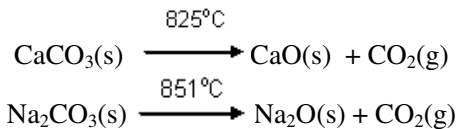
Durante o período de liberação do gás, a densidade diminui continuamente e quando a liberação de gás termina, os poros começam a coalescer. Esse segundo processo pode conduzir a um novo aumento da densidade. Para conservar a estrutura da espuma vítrea quando ela atinge determinada porosidade, pode-se fazer um resfriamento rápido da espuma, porém pode ocorrer a formação de tensões. As tensões residuais podem ser eliminadas adotando-se uma taxa de resfriamento mais lenta ou fazendo um recozimento da espuma. A temperatura e a taxa de aquecimento do processo de recozimento irão depender da composição química, do coeficiente de expansão térmica, da estrutura da espuma e do tipo de agente espumante. Se os poros forem interconectados, a condutividade térmica é mais elevada e assim a taxa de resfriamento pode ser aumentada (SCARINI et al. 2005 in SCHEFFLER & COLOMBO, 2005).

Outros parâmetros também podem alterar a porosidade e a expansão volumétrica da espuma vítrea, como por exemplo, a pressão de compactação do corpo de prova como relata trabalhos de GARKAVI & KULAEVA (2005).

### 5.3 - Agentes espumantes

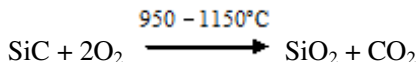
Existem dois tipos de agentes espumantes, os agentes de neutralização que produzem espumas com porosidade aberta como, por exemplo, os carbonatos ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), e os agentes redox que produzem espumas com porosidade fechada que são materiais portadores de carbono, como o coque, o antrácito, a cinza, o grafite e o carbetto de silício (LOW, 1981; SPIRIDONOV & ORLOVA, 2003).

Durante o tratamento térmico, o carbonato de cálcio ou o carbonato de sódio se decompõem e formam um óxido e dióxido de carbono gasoso conforme as reações abaixo.



Quando são adicionados 2% (em massa) de  $\text{CaCO}_3$  ao pó de vidro soda-cal pode ocorrer uma expansão do vidro de até 450%, ou seja, o vidro pode expandir até quatro vezes e meia o seu tamanho, e pode expandir até 90% com adição de 5% em massa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Como já foi mencionado a diferença na expansão também é atribuída à incorporação do óxido residual da decomposição do agente espumante, neste caso o carbonato, que reduz a viscosidade do vidro e facilita a saída do gás (POKORNY, 2006).

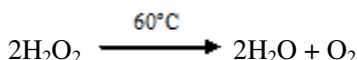
O carbetto de silício ( $\text{SiC}$ ), que é um formador de poros do tipo redox, é considerado um agente espumante muito eficaz, capaz de provocar uma expansão uniforme e uma porosidade distribuída de forma regular na espuma vítrea. A decomposição do  $\text{SiC}$  ocorre geralmente em temperaturas mais altas, entre 950 e 1150°C. Sua oxidação resulta em sílica e dióxido de carbono segundo a reação:



Portanto, a mistura de um material vítreo que amolece na mesma temperatura de oxidação do  $\text{SiC}$  pode resultar em uma vitrocerâmica celular devido à formação e expansão de gás, no caso, dióxido de carbono (BERNARDIN et al., 2006a; BERNARDIN et al., 2006b).

Além do uso dos carbonatos ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e SiC como agente espumante, também pode ser utilizado sulfato de cálcio. Nesse caso, o gás gerado será o  $\text{SO}_2$ , que tem uma condutividade térmica mais baixa do que a do  $\text{CO}_2$ , mas requer mais controle, pois o  $\text{SO}_2$  é nocivo. Segundo BRUSATIN (2001), o agente espumante pode ser muito eficiente quando é adicionada uma concentração que varia de 0,1 até um percentual pequeno por peso. Também pode ser feito o emprego de compostos orgânicos (hidrocarbonetos ou resíduos orgânicos) em vez de carbono, mas neste caso há necessidade de se controlar a quantidade de carbono nos compostos. Outros exemplos de agentes espumantes são acetato de ferro ou sais de sódio, como lauril sulfato de sódio, oleato de sódio, estearato de sódio, açúcar, goma dentre outros. (POKORNY, 2006).

Outro agente espumante é o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Sua decomposição ocorre a  $60^\circ\text{C}$  e resulta na liberação de  $\text{O}_2$ , conforme a reação abaixo.



Essa técnica (espumação direta) é bastante utilizada por pesquisadores como TORO (2005), para preparar espumas a partir da hidroxiapatita, do TCP e do Bioglass®. No entanto, o principal enfoque desses trabalhos é a interação entre o tecido ósseo e o material implantado. Pouco se fala sobre a porosidade alcançada, o tamanho e morfologia dos poros (NAVARRO et al., 2004).

## 5.4 – Materiais e métodos

A partir dos vidros preparados neste trabalho (Capítulo 4) foram desenvolvidas vitrocerâmicas celulares pela incorporação de  $\text{CaCO}_3$  como agente espumante. Após preparadas, as vitrocerâmicas celulares foram caracterizadas quanto à sua variação volumétrica, variação de densidade, porosidade, microestrutura e resistência mecânica à compressão.

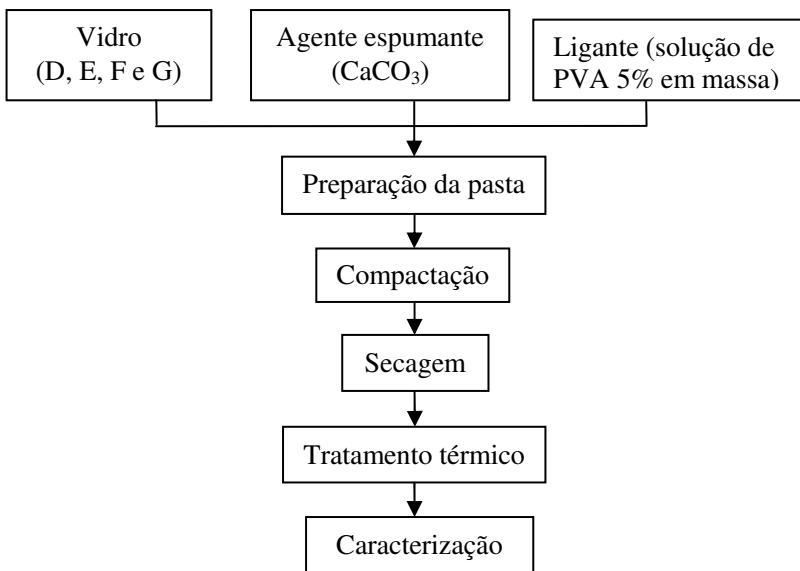
### 5.4.1 – Materiais utilizados

- Vidros preparados neste trabalho (Capítulo 4)

- Carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), pureza analítica (PA), Nuclear.

#### 5.4.2 – Preparação das vitrocerâmicas celulares

O fluxograma da Figura 5.1 apresenta, esquematicamente, a metodologia seguida neste trabalho para a obtenção das vitrocerâmicas celulares pelo método espumação direta.



**Figura 5.1 - Etapas para obtenção das vitrocerâmicas celulares preparadas por espumação direta.**

A partir da mistura vidro,  $\text{CaCO}_3$  e solução de PVA (5% em massa) foram preparadas pastas que foram compactadas na forma de cilindros com 10 mm de comprimento e 5 mm de diâmetro, através do processo de compactação de efeito simples utilizando uma pressão de compactação manual. Foram obtidas pastas com todos os vidros preparados (D, E, F e G). Mas, primeiramente foram feitos testes preliminares para determinar qual seria o tamanho de partícula mais adequado para o preparo das vitrocerâmicas celulares, verificou-se que o tamanho de partícula mais adequado para que ocorresse a maior



expansão do material e a formação de poros com maior diâmetro era de 45µm e esse tamanho de partícula que passou a ser usado no preparo das vitrocerâmicas celulares. Variou-se a concentração de  $\text{CaCO}_3$  entre 2 e 5% e como ligante utilizou-se uma solução de PVA cuja quantidade obedeceu a uma razão líquido/pó (L/P) de 0,38, essa razão L/P favoreceu a trabalhabilidade da pasta. Depois de preparada, a pasta foi moldada utilizando o molde mostrado na Figura 5.2.



**Figura 5.2 - Fotografia do molde utilizado para preparar os corpos de prova na forma de cilindros.**

Depois de moldados, os corpos de prova foram secos, primeiramente à temperatura ambiente durante 24 h e depois a 100°C em estufa por 2 h. Depois de secos os corpos de prova foram tratados termicamente a 700, 800, 900 e 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de patamar de 1h.

### **5.4.3 – Métodos de caracterização das vitrocerâmicas celulares**

#### **5.4.3.1 – Expansão volumétrica**

A expansão volumétrica das vitrocerâmicas celulares foi avaliada a partir da equação 5.1:

$$\text{Expansão (\%)} = \left( \frac{V_f - V_i}{V_i} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

onde  $V_i$  é o volume inicial do compacto ( $\text{cm}^3$ ), ou seja, antes do tratamento térmico, e  $V_f$  é o volume final ( $\text{cm}^3$ ) após a queima do compacto, ou seja, é o volume da vitrocerâmica celular. Para cada tipo

de composição e tratamento térmico foram analisadas as variações dimensionais de 5 corpos de prova.

#### 5.4.3.2 – Densidade e porosidade

A densidade aparente foi medida utilizando-se o princípio de Arquimedes com imersão em mercúrio a 20°C. Primeiramente, foi medida a massa da amostra ao ar e em seguida foi medida a massa da amostra completamente submersa em banho de mercúrio. A densidade aparente foi então obtida por meio da equação (5.2) (DAL BÓ, et al., 2002):

$$D_{ap} = \frac{m_a \times \rho_m}{m_m} \quad (5.2)$$

onde:  $D_{ap}$  é a densidade aparente ( $\text{g.cm}^{-3}$ ),  $m_a$  é a massa da amostra ao ar (g),  $m_m$  é a massa da amostra imersa em mercúrio (g) e  $\rho_m$  é a massa específica do mercúrio a 20°C ( $13,54 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

A densidade relativa foi obtida relacionando as medidas de densidade aparente e real das amostras conforme a equação (5.3) (DAL BÓ, et al., 2002):

$$D_{rel} = \frac{D_{ap}}{D_{real}} \times 100 \quad (5.3)$$

onde:  $D_{rel}$  é a densidade relativa (%),  $D_{ap}$  é a densidade aparente ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) e  $D_{real}$  é a densidade real de sólido ( $\text{g.cm}^{-3}$ ).

A densidade real de cada amostra foi determinada por picnometria ao hélio utilizando o equipamento AccuPyc 1330, Micromeritics. Dessa forma a porosidade de cada uma das amostras pôde ser calculada pela equação (5.4) (DAL BÓ, et al., 2002):

$$P (\%) = 100 \times (1 - D_{rel}) \quad (5.4)$$

#### 5.4.3.3 – Análise microestrutural

Após a obtenção das espumas vitrocerâmicas, cada amostra foi seccionada transversalmente e revestida com uma fina camada de ouro e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), utilizando o equipamento de marca Philips, modelo XL30.

#### **5.4.3.4 - Resistência mecânica à compressão**

A avaliação da resistência mecânica sob compressão uniaxial das espumas vitrocerâmicas foi realizada em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 2000, segundo a norma ASTM C 133-94. Foi utilizada uma célula de carga de 500 N e uma velocidade de deslocamento do travessão de 1,3 mm/min. A superfície da amostra ortogonal à placa de aplicação da carga de compressão foi revestida com uma borracha rígida. O uso da borracha é recomendado para eliminar os efeitos de carregamento localizado, devido à topografia da superfície das amostras (DAM et al., 1990).

Primeiramente foi calculada a área da seção (S) do corpo de prova. Conhecendo a área da seção, foi possível calcular a tensão de compressão (T) aplicando a fórmula (5.5):

$$T = \frac{F}{S} \quad (5.5)$$

onde F é a força aplicada.

### **5.5 – Resultados e discussão**

A quantidade de  $\text{CaCO}_3$  adicionada para que ocorresse a formação dos poros variou entre 2 e 5% em massa e foi determinada por análise prévia, através do preparo de corpos de prova com várias concentrações de  $\text{CaCO}_3$ . A maior parte dos trabalhos sobre vitrocerâmicas celulares utiliza uma porcentagem em massa de  $\text{CaCO}_3$  entre 3 e 5%. A quantidade de ligante utilizada para fazer a pasta que foi compactada e tratada termicamente para fazer a vitrocerâmica celular obedeceu uma relação Líquido/Pó de 0,38. Esta proporção favoreceu a trabalhabilidade da pasta. A solução de PVA usada como ligante é importante, pois maximiza o empacotamento das partículas e melhora a fluidez e a lubrificação dos aglomerados durante a compactação, além de fornecer resistência a verde adequada para o manuseio do compacto. Durante o tratamento térmico o PVA utilizado como ligante é oxidado e liberado sem entrar em combinação química com os outros componentes da amostra (VILLANOVA, 2004).

Depois do preparo e compactação da pasta foi feita a secagem do compacto lentamente para eliminar toda a água remanescente da etapa

de conformação, pois as altas taxas de aquecimento durante a queima aumentam a pressão interna a ponto das peças colapsarem.

A decomposição do  $\text{CaCO}_3$  só ocorre após  $800^\circ\text{C}$ . Portanto, só acima desta temperatura é esperada a expansão do compacto, a formação dos poros e conseqüentemente a formação da vitrocerâmica celular. Acima de  $1000^\circ\text{C}$  já não há mais  $\text{CO}_2$  para ser liberado e a fase vítrea começa a diminuir sua viscosidade de tal modo que a estrutura celular não é mais mantida.

### 5.5.1 - Expansão volumétrica

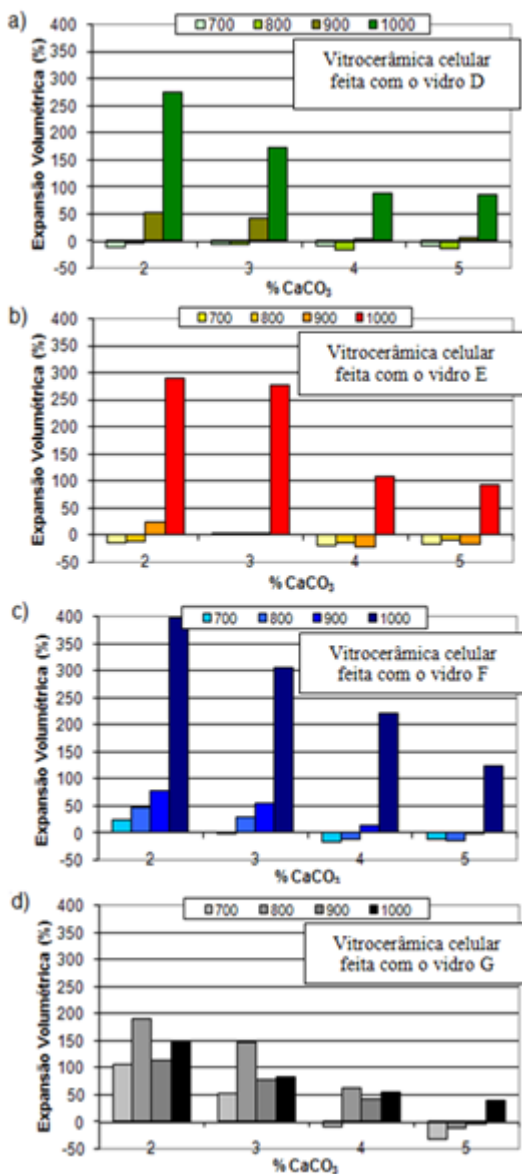
Todos os corpos de prova foram preparados por compactação uniaxial de efeito simples utilizando uma pressão de  $3,2 \pm 0,2$  MPa. Através de testes preliminares, verificou-se que o aumento da pressão de compactação diminui bruscamente a expansão volumétrica e a porosidade do material final.

Um aumento da pressão de compactação pode provocar a quebra das partículas e quanto menor o tamanho de partícula, maior é a reatividade entre elas durante a sinterização, o que favorece a formação de novas fases cristalinas e a densificação do corpo cerâmico.

O tamanho de partícula do vidro também afeta a expansão volumétrica e a porosidade das vitrocerâmicas celulares, a partir de testes preliminares observamos que o tamanho de partícula ideal para se obter uma estrutura com as características desejadas é de  $45\text{ }\mu\text{m}$ . Uma granulometria maior resulta em uma expansão volumétrica menor.

Em corpos de prova preparados com uma granulometria maior ocorre uma maior fuga de  $\text{CO}_2$ , antes de ocorrer a vitrificação do material e o aprisionamento do  $\text{CO}_2$  que dá origem aos poros. Uma partícula maior também apresenta menor reatividade devido à baixa área específica superficial, o que pode influir tanto num fenômeno quanto no outro. Porém, é de se esperar que esta influência seja mais significativa no processo de vitrificação do que na liberação de  $\text{CO}_2$ , já que o primeiro está baseado em reações químicas entre os elementos químicos disponíveis e o segundo é resultante apenas da temperatura.

Os gráficos da Figura 5.3 apresentam os resultados da expansão volumétrica das vitrocerâmicas celulares preparadas a partir dos vidros D, E, F e G, em função do teor de agente espumante ( $\text{CaCO}_3$ ) (2, 3, 4 e 5%) e da temperatura de tratamento térmico ( $700$ ,  $800$ ,  $900$  e  $1000^\circ\text{C}$ ).



**Figura 5.3 - Variação da expansão volumétrica das vitrocerâmicas celulares preparadas com os vidros a) D, b) E, c) F e d) G em função da temperatura de tratamento térmico e porcentagem de CaCO<sub>3</sub>.**

Nem todas as formulações expandiram e formaram estruturas celulares, algumas contraíram ao invés de expandir. A retração dos corpos de prova é decorrente do processo de cristalização do vidro e a expansão está relacionada à formação do gás pela decomposição do  $\text{CaCO}_3$  a  $821^\circ\text{C}$ , à expansão térmica, à formação de fase líquida e à formação de fase sólida.

Dentre as vitrocerâmicas celulares preparadas com 2, 3, 4 e 5% de  $\text{CaCO}_3$ , as que apresentaram as maiores expansões volumétricas foram as preparadas com 2% de agente espumante. À medida que a quantidade de  $\text{CaCO}_3$  aumenta, a viscosidade do vidro diminui pois o  $\text{CaO}$  é incorporado ao vidro e atua como fundente e, quanto menor a viscosidade do vidro mais fácil é a difusão do gás  $\text{CO}_2$  para fora do vidro “amolecido”.

As vitrocerâmicas preparadas com o vidro F apresentaram uma maior expansão volumétrica em relação às outras. Esse fato pode ser explicado analisando a viscosidade deste vidro. Sabe-se que quanto maior a viscosidade do vidro maior a dificuldade do  $\text{CO}_2$  se difundir para fora do material e consequentemente a porosidade e a expansão volumétrica aumentam. A viscosidade do vidro D é menor, portanto o  $\text{CO}_2$  se difunde mais facilmente para fora do vidro. Com uma menor quantidade de  $\text{CO}_2$  retida este vidro apresentará uma expansão menor. O vidro F apresentou uma maior expansão, pois provavelmente este vidro apresenta uma viscosidade “ótima” que propicia a difusão do  $\text{CO}_2$  no material, mas evita que ele possa sair do material.

Não é possível diminuir a viscosidade do vidro a fim de reter a máxima porção de  $\text{CO}_2$ , pois uma alta viscosidade dificulta a liberação do gás resultando em pequenas bolhas fechadas, nas quais o agente espumante é envolvido.

Na Tabela 5.1 pode-se verificar como a viscosidade é afetada pela concentração de  $\text{CaO}$  e pela temperatura. Os valores mostrados nessa Tabela se referem a um vidro  $\text{CaO-SiO}_2$  mas, pode-se fazer uma relação entre o comportamento de outros vidros. De acordo com os valores apresentados a viscosidade do vidro diminui à medida que o teor de  $\text{CaO}$  e a temperatura aumentam.

**Tabela 5.1 - Viscosidade ( $\eta$ ) de vidros CaO-SiO<sub>2</sub> (BANSAL e DOREMUS, 1986).**

Porcentagem de CaO em um vidro CaO-SiO <sub>2</sub>	$\eta$ (Poise) dada temperatura (°C)			
	1500 (°C)	1600(°C)	1700 (°C)	1800 (°C)
38,8	14,0	7,10	3,92	2,5
41,6	9,35	4,68	2,75	1,8
43,6	7,65	4,05	2,35	1,5
48,7	4,35	2,41	1,5	0,99

### 5.5.2 – Densidade e porosidade

A Tabela 5.2 apresenta os valores de densidade aparente das vitrocerâmicas celulares preparadas com uma concentração de CaCO<sub>3</sub> entre 2 e 5%, tratadas termicamente a 700, 800, 900 e 1000°C.

**Tabela 5.2 - Densidade aparente em  $\text{g/cm}^3$  das vitrocerâmicas celulares preparadas com os vidros D, E, F e G.**

<b>Vidro D</b>				
<b>Temp. (°C)</b>	<b>2% <math>\text{CaCO}_3</math> (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>	<b>3% <math>\text{CaCO}_3</math> (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>	<b>4% <math>\text{CaCO}_3</math> (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>	<b>5% <math>\text{CaCO}_3</math> (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>
700	1,53 ± 0,02	1,49 ± 0,03	1,46 ± 0,022	1,42 ± 0,03
800	1,45 ± 0,03	1,35 ± 0,02	1,65 ± 0,000	1,56 ± 0,01
900	1,04 ± 0,04	0,99 ± 0,07	1,28 ± 0,038	1,31 ± 0,01
1000	0,56 ± 0,00	0,59 ± 0,02	0,92 ± 0,047	0,81 ± 0,01
<b>Vidro E</b>				
<b>Temp. (°C)</b>	<b>2% <math>\text{CaCO}_3</math> (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>	<b>3% <math>\text{CaCO}_3</math> (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>	<b>4% <math>\text{CaCO}_3</math> (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>	<b>5% <math>\text{CaCO}_3</math> (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>
700	1,46 ± 0,01	1,25 ± 0,07	1,63 ± 0,01	1,58 ± 0,01
800	1,37 ± 0,01	1,27 ± 0,18	1,44 ± 0,00	1,46 ± 0,04
900	1,22 ± 0,08	1,35 ± 0,03	1,55 ± 0,05	1,62 ± 0,02
1000	0,48 ± 0,00	0,43 ± 0,01	0,76 ± 0,02	0,92 ± 0,04
<b>Vidro F</b>				
<b>Temp. (°C)</b>	<b>2% <math>\text{CaCO}_3</math> (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>	<b>3% <math>\text{CaCO}_3</math> (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>	<b>4% <math>\text{CaCO}_3</math> (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>	<b>5% <math>\text{CaCO}_3</math> (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>
700	1,06 ± 0,05	1,40 ± 0,03	1,53 ± 0,05	1,51 ± 0,07
800	1,08 ± 0,06	0,96 ± 0,03	1,45 ± 0,01	1,43 ± 0,03
900	0,81 ± 0,03	0,96 ± 0,08	1,22 ± 0,08	1,31 ± 0,06
1000	0,35 ± 0,00	0,39 ± 0,05	0,56 ± 0,01	0,69 ± 0,00
<b>Vidro G</b>				
<b>Temp. (°C)</b>	<b>2% <math>\text{CaCO}_3</math> (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>	<b>3% <math>\text{CaCO}_3</math> (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>	<b>4% <math>\text{CaCO}_3</math> (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>	<b>5% <math>\text{CaCO}_3</math> (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>
700	1,59 ± 0,12	1,25 ± 0,07	1,63 ± 0,01	1,58 ± 0,01
800	1,37 ± 0,01	1,10 ± 0,02	1,44 ± 0,00	1,46 ± 0,04
900	1,22 ± 0,08	1,35 ± 0,03	1,55 ± 0,05	1,61 ± 0,02
1000	0,63 ± 0,02	0,87 ± 0,04	1,05 ± 0,03	1,00 ± 0,145

Como já mencionado, o valor da densidade real foi determinado por picnometria de gás hélio. Já que havia um grande número de amostras, foram selecionadas algumas vitrocerâmicas celulares (D2700, D5700, E2700, F51000, G2700, G21000 e E2700) de forma aleatória para serem analisadas. Como os valores de densidade real variaram entre 2,50 e 2,75  $\text{g/cm}^3$  e essa diferença não provoca grandes mudanças nos valores da densidade relativa, os cálculos foram feitos considerando



que a densidade real de todas as espumas era de  $2,62 \text{ g/cm}^3$ . Os valores da densidade relativa são mostrados nos gráficos da Figura 5.5.

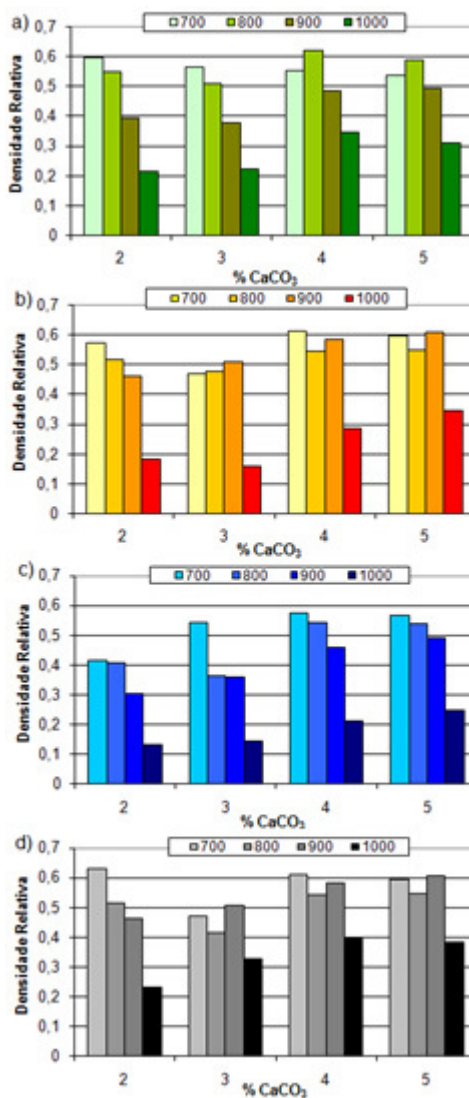


Figura 5.4 - Densidade relativa das vitrocerâmicas celulares, a) preparadas com o vidro D, b) vidro E, c) vidro F e d) vidro G.

A variação da porosidade das vitrocerâmicas celulares é mostrada nos gráficos da Figura 5.6.

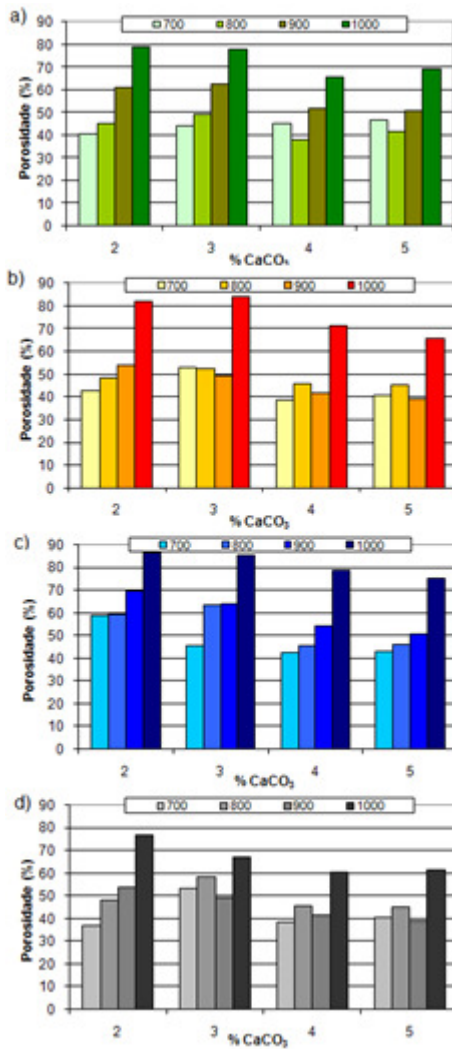


Figura 5.5 - Porosidade das vitrocerâmicas celulares, a) preparadas com o vidro D, b) vidro E, c) vidro F e d) vidro G.

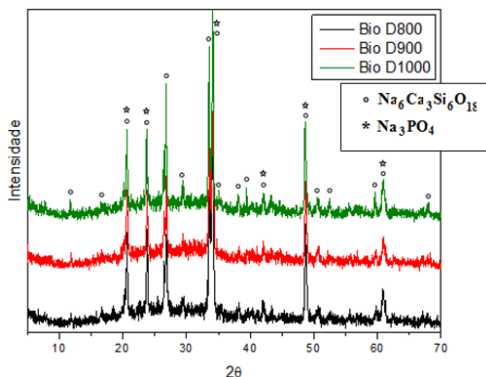
A densidade e a porosidade das vitrocerâmicas celulares estão relacionadas à sua expansão volumétrica. Quando a expansão volumétrica aumenta, a densidade relativa diminui e a porosidade aumenta. Pela análise dos gráficos de porosidade foi possível observar que a temperatura tem um efeito mais significativo do que a concentração de agente espumante, pois é a temperatura que influencia na decomposição do  $\text{CaCO}_3$  e liberação do  $\text{CO}_2$ . À medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta ocorre um aumento da porosidade, pois aumenta a liberação de  $\text{CO}_2$ . A  $1000^\circ\text{C}$  todo o  $\text{CaCO}_3$  já se decompôs, gerando  $\text{CaO}$  e  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ . A uma temperatura mais baixa isso pode não ter ocorrido, então a  $1000^\circ\text{C}$  a taxa de expansão e a porosidade são maiores.

Quando a concentração de  $\text{CaCO}_3$  adicionada para preparar a vitrocerâmica celular aumenta, também aumenta a quantidade de  $\text{CaO}$  incorporado ao vidro. Dessa forma, a viscosidade do vidro diminui, facilitando a difusão do gás  $\text{CO}_2$  pelo vidro “amolecido”. O gás  $\text{CO}_2$  acaba saindo do vidro fundido resultando em uma menor porcentagem de  $\text{CO}_2$  retida no seu interior. Desta forma quando a quantidade de  $\text{CaCO}_3$  adicionada aumenta, ocorre uma diminuição da expansão volumétrica e da porosidade da vitrocerâmica celular.

### 5.5.3 - Difração de raios X

Não foi detectado nenhum tipo de variação nos picos dos diagramas resultantes da análise de DRX das vitrocerâmicas preparadas com ou sem adição de  $\text{CaCO}_3$ . Quando é adicionado uma porcentagem de  $\text{CaCO}_3$  entre 2 e 5%, a porcentagem de  $\text{CaO}$ , que é incorporado ao vidro, situa-se entre 1,12 e 2,8%, o restante do teor é decomposto em  $\text{CO}_2$ . Essa quantidade de  $\text{CaO}$  não é suficiente para provocar alguma mudança na fase cristalina. Observado esse fato, optou-se por realizar análise de DRX somente das espumas preparadas com os vidros D, E, F e G sem a adição de  $\text{CaCO}_3$  para diminuir o número de análises.

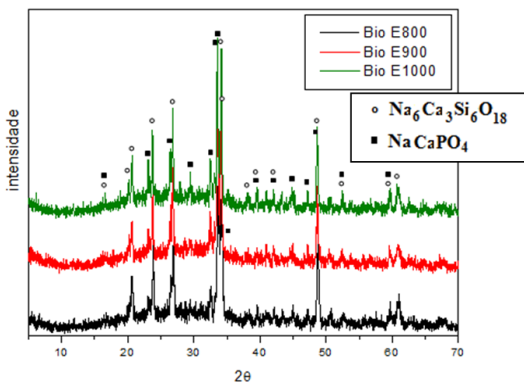
Os difratogramas mostrados na Figura 5.7 referem-se às vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro D tratadas termicamente a  $800$ ,  $900$  e  $1000^\circ\text{C}$  por 1 h. As fases presentes nos difratogramas foram identificadas utilizando o programa X'Pert HighScore.



**Figura 5.6 - Difratomogramas das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro D tratadas termicamente a 800, 900 e 1000°C por 1h.**

Na vitrocerâmica celular preparada com o vidro D tratada termicamente a 800°C pode-se observar a presença das fases  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  descrita no cartão JCPDS 71-1918 e  $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$  descrita no cartão 77-2189. As mesmas fases foram encontradas nas vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro D tratadas termicamente a 900 e 1000°C.

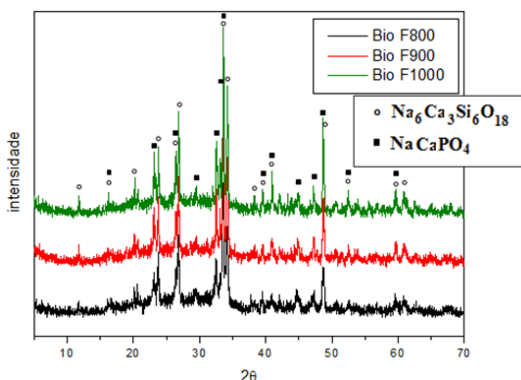
A Figura 5.8 mostra os difratogramas das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro E tratadas termicamente a 800, 900 e 1000°C.



**Figura 5.7 - Difratomogramas das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro E tratadas termicamente a 800, 900 e 1000°C por 1h.**

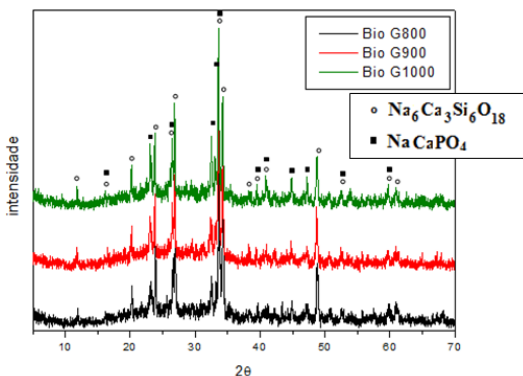
Nos diagramas mostrados na Figura 5.8 são identificados os picos característicos das fases (o)  $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$  descrita no cartão 77-2189 e (▪)  $\text{NaCaPO}_4$  descrita no cartão 76-1456. A fase  $\text{NaCaPO}_4$  também foi encontrada por HOLLAND et al. (2008) quando analisaram vitrocerâmicos obtidos a partir de vidro com composições semelhantes. Vale lembrar que trabalhos de ANDERSSON et al. (2007) e SUCHANEK et al. (1997) relatam que o  $\text{NaCaPO}_4$  tem sido usado para melhorar a bioatividade de biovidros devido a sua elevada taxa de dissolução (ANDERSSON et al., 2007) o que indica que a presença desta fase é bastante vantajosa.

Os difratogramas mostrados na Figura 5.9 referem-se às vitrocerâmicas celulares preparadas com os vidros F tratadas termicamente a 800, 900 e 1000°C e indicam a presença das fases (o)  $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$  descrita no cartão 77-2189 e (▪)  $\text{NaCaPO}_4$  descrita no cartão 76-1456.



**Figura 5.8 - Difratogramas das vitrocerâmicas celulares preparadas com os vidros F tratadas termicamente a 800, 900 e 1000°C por 1h.**

Os difratogramas mostrados na Figura 5.10 referem-se às vitrocerâmicas preparadas com os vidros G tratadas termicamente a 800, 900 e 1000°C.



**Figura 5.9 - Difratoograma das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro G tratadas termicamente a 800, 900 e 1000°C por 1h.**

O tipo de fase cristalina não variou com a temperatura de cristalização, pois a cristalização das fases presentes ocorre antes da faixa de temperatura onde os corpos de prova são tratados para que ocorra a expansão volumétrica. No entanto, um aumento da porcentagem de fase cristalina é esperado quando a vitrocerâmica celular é submetida a uma temperatura mais elevada, pois quando a temperatura aumenta ocorre uma redução da viscosidade do vidro que possibilita uma maior mobilidade atômica e uma melhor organização dos átomos para formação dos cristais. Quanto mais elevada for a temperatura, mais tempo o vidro demorará para atingir o estado “rígido” quando resfriado e, conseqüentemente, as moléculas terão mobilidade durante um maior período de tempo. Dessa forma, a estrutura vítrea irá se rearranjar de uma melhor forma formando um maior percentual de fase cristalina.

De acordo com a análise de fluorescência de raios X, os vidros F e G apresentam uma maior quantidade de alumina. Sabe-se que a alumina pode reduzir a tendência a devitrificação, isto é, pode contribuir com a inibição da cristalização. Se a quantidade de alumina presente na espuma for reduzida, usando um cadinho de platina durante a fusão do vidro provavelmente haverá uma maior fração de fase cristalina que, nesse caso, aumenta a bioatividade de material já que a fase cristalina formada é  $\text{NaCaPO}_4$ .

A devitrificação do vidro preparado neste trabalho ocorre por um processo de nucleação heterogênea que se inicia sobre as partículas de

$\text{CaCO}_3$  ou  $\text{P}_2\text{O}_5$  que atuam como agentes nucleantes. A partir da nucleação ocorre o crescimento dos cristais que é controlado pelo tratamento térmico e é influenciado principalmente pela viscosidade do vidro. Quanto maior a viscosidade, mais difícil é o reordenamento das moléculas para formar a estrutura cristalina.

#### 5.5.4 – Análise microestrutural

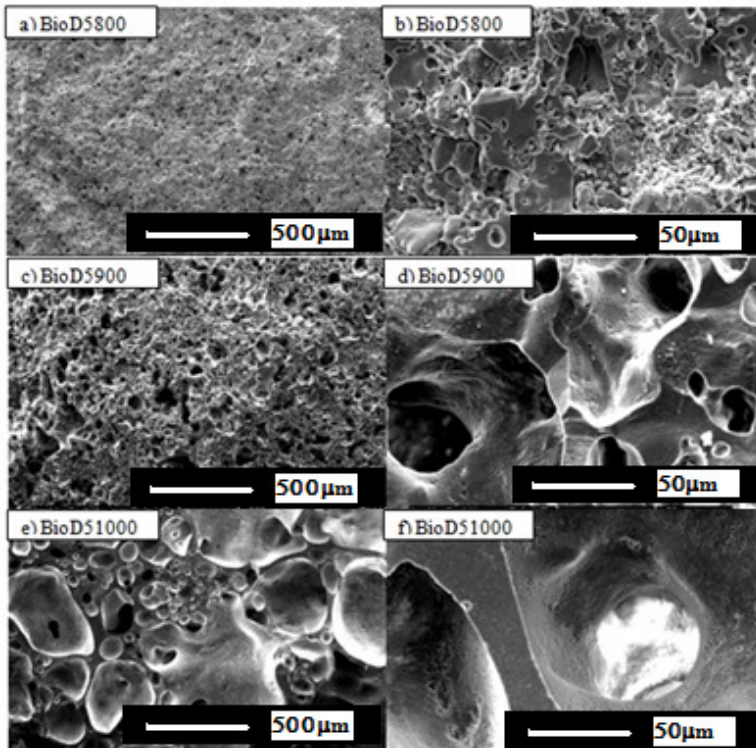
Microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar o tipo, o volume e o tamanho dos poros presentes na estrutura celular. Para as células migrarem para o interior de um material qualquer é necessário que ele apresente poros com diâmetro maiores que 100  $\mu\text{m}$  com interconectividade de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ . Mas, o diâmetro de poro não limita a aplicação do material no meio biológico. Se ele apresentar uma porosidade inferior a 100  $\mu\text{m}$  e interconectividade inferior a 50  $\mu\text{m}$ , não vai permitir a migração celular e formação de um novo tecido ósseo. Entretanto, se o material possuir um caráter inerte e não for degradado ele irá atuar como material de implante permanente. A superfície irregular das vitrocerâmicas celulares, devido à microporosidade, irá favorecer a adesão e, conseqüentemente, a formação de tecido na interface do implante.

Todas as vitrocerâmicas preparadas com o vidro D por tratamento térmico à 800°C e 900°C apresentaram poros abertos e interconectados. O diâmetro dos poros das vitrocerâmicas celulares preparadas a 800°C é inferior a 50  $\mu\text{m}$ , mas o diâmetro dos poros das vitrocerâmicas celulares preparadas a 900°C é superior a 50  $\mu\text{m}$  e o tamanho da interconectividade entre as células varia entre 10 e 50  $\mu\text{m}$ .

As vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro D por tratamento térmico a 1000°C apresentaram um tamanho de poro superior ao das vitrocerâmicas celulares preparadas a 800°C e a 900°C, mas os poros são esféricos e fechados. À medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, os poros vão ficando esféricos devido à coalescência dos mesmos.

A variação da temperatura provocou uma mudança mais significativa no tamanho dos poros do que a variação da quantidade de  $\text{CaCO}_3$ , ou seja, as vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro D com 2, 3, 4 e 5% de  $\text{CaCO}_3$ , tratadas na mesma temperatura, apresentaram poros com o mesmo diâmetro. A Figura 5.11 mostra

micrografias das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro D, 5% de  $\text{CaCO}_3$ , tratadas termicamente a 800, 900 e 1000°C por 1 h.

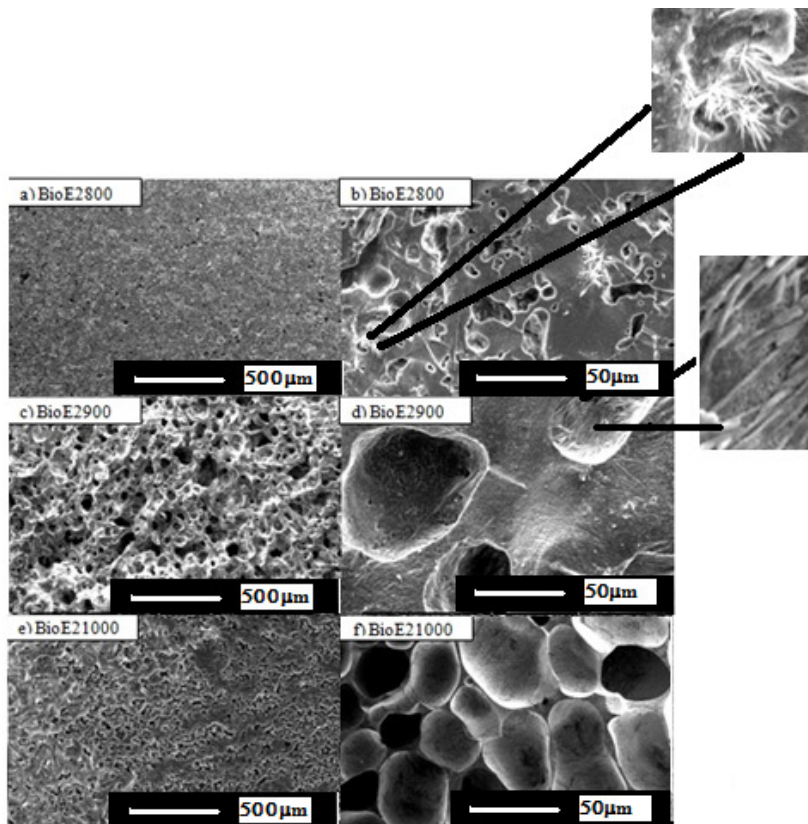


**Figura 5.10 - Micrografias (MEV) das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro D, 5% de  $\text{CaCO}_3$  e tratamento térmico a a) 800°C por 1 h com aumento de 30x, b) 800°C por 1 h com aumento de 500x, c) 900°C por 1 h com aumento de 30x, d) 900°C por 1 h com aumento de 500x, e) 1000°C com aumento de 30x, f) 1000°C com aumento de 500x.**

Todas as vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro E apresentam porosidade fechada com formação de cristais na superfície dos poros (Figura 5.12). Estes cristais ficam mais concentrados na região superficial dos poros, pois o  $\text{CaCO}_3$  também atua como sítio para nucleação. Como já comentado anteriormente, observa-se que à medida que a temperatura aumenta os poros se tornam mais esféricos. Novamente se observa que a temperatura afeta o tamanho dos poros de

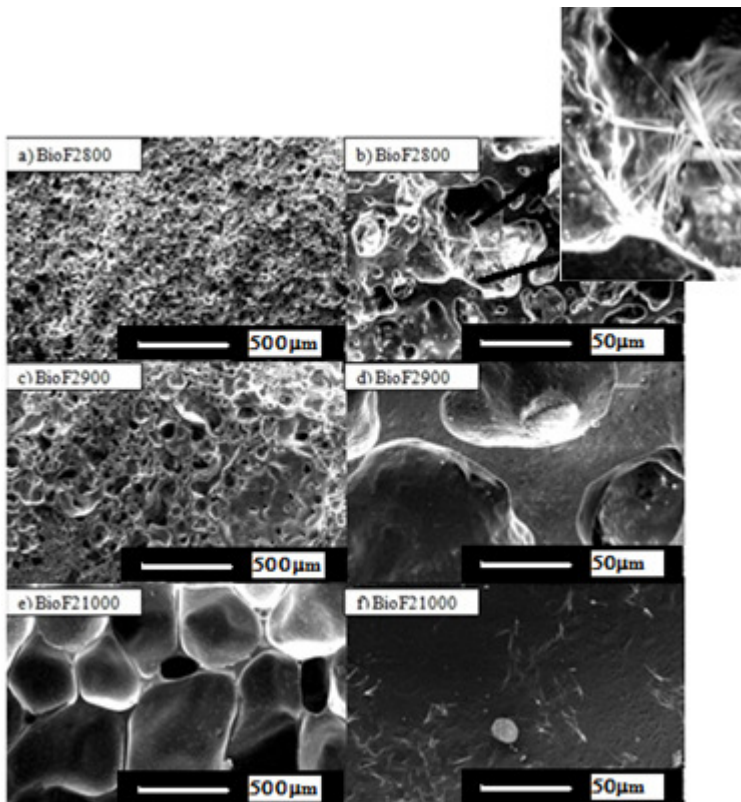


forma mais significativa que a quantidade de  $\text{CaCO}_3$ . À medida que se adiciona uma maior quantidade de  $\text{CaCO}_3$ , ocorre uma redução nos tamanhos dos poros. Esse fato, provavelmente, é resultante da incorporação de CaO pelo vidro redução da viscosidade, que facilita a saída do  $\text{CO}_2$ . A Figura 5.12 mostra as micrografias das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro E, 2% de  $\text{CaCO}_3$  tratadas a 800, 900 e 1000°C por 1 h.



**Figura 5.11 - Micrografias (MEV) das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro E, 2% de  $\text{CaCO}_3$  e tratamento térmico a a) 800°C por 1 h com aumento de 30x, b) 800°C por 1 h com aumento de 500x, c) 900°C por 1 h com aumento de 30x, d) 900°C por 1 h com aumento de 500x, e) 1000°C por 1 h com aumento de 30x, f) 1000°C por 1 h com aumento de 500x.**

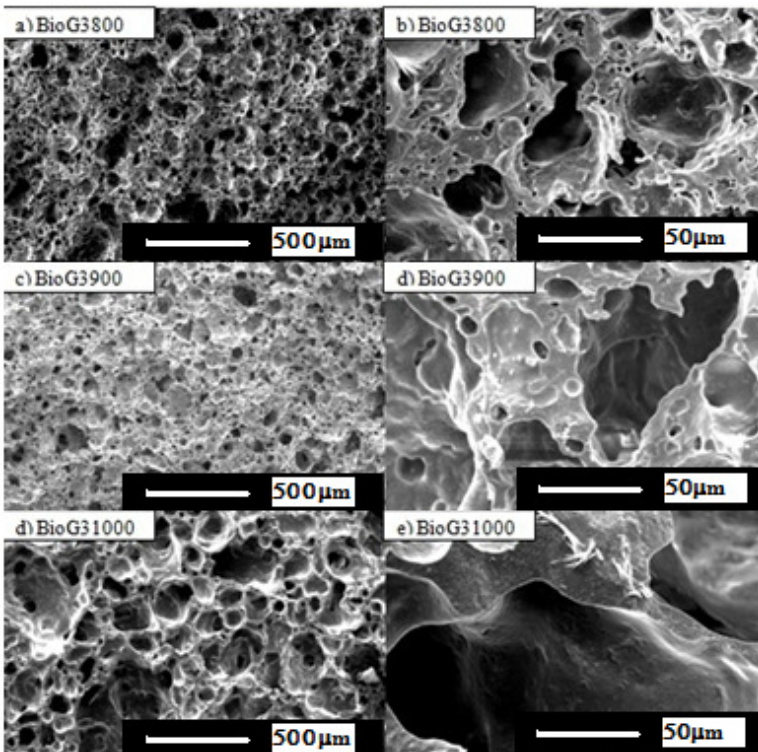
As vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro F, 2% de  $\text{CaCO}_3$  a 800, 900 e 1000°C são mostradas nas Figuras 5.13. Estas vitrocerâmicas celulares apresentam poros maiores que às espumas preparadas com o vidro D e E devido à menor viscosidade do vidro F. É a viscosidade do vidro que irá determinar o tamanho dos poros, por isso ela deve ser rigorosamente controlada. Uma viscosidade muito alta faz com que o  $\text{CO}_2$  não consiga expandir e os poros ficam pequenos, mas se a viscosidade for muito baixa, o  $\text{CO}_2$  consegue sair facilmente para fora do vidro e dessa forma resultam poros pequenos. As espumas preparadas com o vidro F, 2, 3, 4 e 5% de  $\text{CaCO}_3$  e tratamento térmico a 800 e 900°C apresentam poros bastante irregulares, e as vitrocerâmicas celulares tratadas a 1000°C apresentam poros mais esféricos e fechados. Dessas vitrocerâmicas celulares, as que foram feitas com 2 e 3% de  $\text{CaCO}_3$ , tratadas termicamente a 900°C por 1 h, parecem ser as mais indicadas para serem utilizadas como um substituto do tecido ósseo já que apresentam uma porosidade aberta, com interconexões com diâmetro que variam entre 10 e 50 $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.12 - Micrografias (MEV) das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro F, 5% de  $\text{CaCO}_3$  e tratamento térmico a a) 800°C por 1 h com aumento de 30x, b) 800°C por 1 h com aumento de 500x, c) 900°C por 1 h com aumento de 30x, d) 900°C por 1 h com aumento de 500x, e) 1000°C por 1 h com aumento de 30x, f) 1000°C por 1 h com aumento de 500x.**

As vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro G, 2% de  $\text{CaCO}_3$ , apresentam, em geral, poros com maiores diâmetros em relação às outras vitrocerâmicas celulares produzidas com o vidro G. As vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro G, 3% de  $\text{CaCO}_3$ , a 800, 900 e 1000°C são mostradas na Figura 5.14. Apresentam poros bastante irregulares e de diversos tamanhos. Dentre elas a que apresenta a porosidade mais adequada de acordo com a aplicação sugerida é a preparada a 1000°C. As vitrocerâmicas celulares preparadas com 4% de

$\text{CaCO}_3$  apresentam uma porosidade mais reduzida, pois a viscosidade do vidro é mais baixa, o que facilita a saída do gás  $\text{CO}_2$  que dá origem aos poros. Em geral, essas vitrocerâmicas celulares apresentam poros mais irregulares e mais interconectados que as outras vitrocerâmicas celulares, o que faz com que nessas estruturas possa ocorrer um melhor ancoramento do tecido ósseo. A  $1000^\circ\text{C}$  esses poros apresentam um tamanho adequado para permitir a entrada e proliferação das células, fazendo com que o tecido possa se formar e crescer através dessa estrutura.



**Figura 5.13 - Micrografias (MEV) das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro G, 3% de  $\text{CaCO}_3$  e tratamento térmico a a)  $800^\circ\text{C}$  por 1 h com aumento de 30x, b)  $800^\circ\text{C}$  por 1 h com aumento de 500x, c)  $900^\circ\text{C}$  por 1 h com aumento de 30x, d)  $900^\circ\text{C}$  por 1 h com aumento de 500x, e)  $1000^\circ\text{C}$  por 1 h com aumento de 30x, f)  $1000^\circ\text{C}$  por 1 h com aumento de 500x.**

### 5.5.5 - Resistência mecânica à compressão

Por se tratar de um material poroso optou-se somente pelo ensaio de compressão das amostras preparadas. Foram feitos ensaios de compressão apenas das vitrocerâmicas celulares que apresentavam uma porosidade aberta e interconectada com diâmetro acima de 50  $\mu\text{m}$ . Para realizar esse ensaio foram preparados e selecionados 4 corpos-de-prova de cada amostra escolhida de forma aleatória. Cada corpo de prova foi seccionado de maneira que suas dimensões nominais fossem de aproximadamente 8 mm de altura e 5 mm de diâmetro. Como se vê na Tabela 5.3, os resultados médios de resistência à compressão encontram-se dentro da faixa de 3-12 MPa, o que coincide com os valores de resistência a compressão do osso trabecular (KOKUBO et al., 2003). Entretanto, os valores elevados dos desvios padrão encontrados em algumas análises demonstram que o número de amostras utilizadas não foi suficiente para uma análise estatística mais detalhada.

**Tabela 5.3 - Resultados de resistência mecânica à compressão das vitrocerâmicas celulares e seus respectivos desvios padrão (DP).**

<b>Amostra</b>	<b>Tensão de compressão (MPa) <math>\pm</math> DP</b>
D5900	5,22 $\pm$ 2,11
F2900	12,31 $\pm$ 3,27
F3900	4,86 $\pm$ 2,04
F4900	7,19 $\pm$ 0,71
G2900	3,60 $\pm$ 0,75
G3800	3,06 $\pm$ 1,24
G4800	7,23 $\pm$ 0,68
G3900	3,20 $\pm$ 0,55

Os maiores valores de resistência mecânica foram obtidos com as vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro F, com 2% de  $\text{CaCO}_3$  tratadas termicamente a 900°C. Todas as amostras apresentaram resistência mecânica compatível com as encontradas no osso trabecular.

## 5.6 – Conclusões

Foi possível produzir vitrocerâmicas celulares tratando termicamente compactos de pó de vidro e  $\text{CaCO}_3$ . Quanto maior a pressão de compactação dos corpos de prova, menor a expansão volumétrica e a porosidade da vitrocerâmica celular formada, por isso se o objetivo é obter materiais com uma porosidade elevada aconselha-se usar a menor pressão de compactação possível. O tamanho de partícula do pó de vidro também afeta a expansão e a porosidade das vitrocerâmicas celulares formadas. Utilizando pós com tamanho de partícula menor que  $45\ \mu\text{m}$  foi possível obter uma porosidade maior. Um tamanho de partícula maior que  $45\ \mu\text{m}$  facilita a fuga de  $\text{CO}_2$  antes de ocorrer a vitrificação do material e o aprisionamento do  $\text{CO}_2$  que dá origem aos poros.

Quanto maior a temperatura e menor a quantidade de  $\text{CaCO}_3$ , maior a expansão da vitrocerâmica celular pois a  $1000^\circ\text{C}$  todo  $\text{CaCO}_3$  já se decompõe, liberando a máxima quantidade de  $\text{CO}_2$ . Supõe-se que quanto maior a quantidade de  $\text{CaCO}_3$ , maior é a quantidade de  $\text{CaO}$  que é incorporada ao vidro e o  $\text{CaO}$  diminui a viscosidade do vidro e, desta forma, o gás  $\text{CO}_2$  se difunde mais facilmente para fora do vidro “amolecido”. Uma maior quantidade de  $\text{CaCO}_3$  provoca uma diminuição da expansão e da porosidade da vitrocerâmica celular.

Foi possível também observar que a temperatura tem efeito mais significativo nas características das vitrocerâmica celular do que a quantidade de  $\text{CaCO}_3$ .

A variação da porcentagem de  $\text{CaO}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  que compõe os vidros D, E, F e G e a porcentagem de  $\text{CaCO}_3$  adicionado para preparar a vitrocerâmica celular não afetaram o tipo de fase cristalina formada. As vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro D apresentam as fases  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ; as outras vitrocerâmicas celulares são formadas pelas fases  $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$  e  $\text{NaCaPO}_4$ .

A vitrocerâmica celular preparada com o vidro F, com 2% de  $\text{CaCO}_3$ , tratada termicamente a  $900^\circ\text{C}$  (F2900) apresentou a maior porcentagem de poros. Esses poros têm diâmetro superior a  $50\ \mu\text{m}$ , são abertos e apresentam interconexões com diâmetro entre 10 e  $50\ \mu\text{m}$ . Além disso, a vitrocerâmica celular preparada com o vidro F e 2% de  $\text{CaCO}_3$  apresenta uma resistência mecânica à compressão de  $12,31 \pm 3,27\ \text{MPa}$ . As demais espumas apresentam resultados médios de resistência mecânica à compressão dentro da faixa de 3 a 12 MPa que coincide com os valores para o osso trabecular.

Analisando o conjunto de amostras estudadas, foi possível identificar na amostra F2900 uma combinação de fatores que justificam a continuidade das investigações para a sua utilização como substituto do tecido ósseo.

## 5.7 - Referências

ASTM C - 133/94: American Society for Testing and Materials; Annual Book of ASTM Standards, ASTM International: Philadelphia, 1999.

ANDERSSON, J.; JOHANNESSEN, E.; AREVA, S.; BACCILE, N.; AZAIS, T.; LINDE N, M. Physical properties and in vitro bioactivity of hierarchical porous silica–HAP composites. **Journal of Materials Chemistry**, DOI: 10.1039/b611999a, v. 17, p. 463–468, 2007.

BANSAL, N. P.; DOREMUS, R. H. **Handbook of Glass Properties**. New York: Academic Press, 1986.

BERNARDIN, A.M.; FELISBERTO, D.S.; DAROS, M.T.; RIELLA, H.G. Reaproveitamento de Resíduos de Polimento e de Esmaltação para Obtenção de Cerâmica Celular. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, v.11, n. 5, p.31-34, setembro/dezembro, 2006.

BERNARDIN, A.M.; SILVA, M.J.; RIELLA, H.G., Characterization of cellular ceramics made by porcelain tile residues. **Materials Science and Engineering A**, v. 437, p. 222-225, 2006. Disponível em: <http://pintassilgo2.ipen.br/biblioteca/2006/11745.pdf>. Acesso em: 6 maio 2008.

BRUSATIN, G.; SCARINCI, G.; ZAMPIERI, L.; COLOMBO, P. **Foam glass from cullet, Proceeding**. Proc. XIXth Int. Congress on Glass, Edinburgh, Scotland, v. 2, p. 17-18, 2001.

CHIANG, Y.M.; BIRNIE, D; KINGERY, W.D. **Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering**. The MIT Series in Materials Science and Engineering., 1. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997

DAL BÓ, M.; NEVES, W. F.; AMARAL, S. Substituição do Mercúrio por Água na Determinação da Densidade Aparente do Suporte Cerâmico Cru. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, v. 7, n. 2, p. 42 – 46, 2002.

DAM, C. Q.; BREZNY, R.; GREEN, D. J.; Compressive behavior and deformation-mode map of an open cell alumina. **Journal of Materials Research**, v. 5, n. 1, p. 163 - 171, 1990.

GARKAVI, M. S.; KULAEVA, N. S.; Technological Parameters of Briquetting Batch for Foam Glass Production. **Glass and Ceramics**, v. 62, n. 11 – 12, p. 379 – 380, 2005.

HOLAND, W.; RITZBERGER, C.; APEL, E.; RHEINBERGER, V.; NESPER, R.; KRUMEICH, F.; C. MONSTER, C.; ECKERT, H. Formation and crystal growth of needle-like fluoroapatite in functional glass-ceramics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 12, p. 1318–1332, 2008.

KOKUBO, T.; KIM, H.; KAWASHITA, M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. **Biomaterials**, v. 24, n.13, p. 2161-2175, 2003.

LOW, N. M. P.; Formation of Cellular, Structure Glass with Carbonate Compounds and Natural Mica Powders. **Journal of Materials Science**, v. 16, n.3, p. 800 – 808, 1981.

MEIER, M.; Nonmetallic Solid Foams, A Non-Exhaustive Overview, Foam Group, LAS, BTU Cottbus, Germany, v. 6, n. 1, 2005. Disponível em [www.materialworld.uni-miskolc.hu](http://www.materialworld.uni-miskolc.hu). Acesso em: 06 fevereiro 2007.

MONTANARO, L.; JORAND, Y.; FANTOZZI, G.; NEGRO, A. Ceramic foams by powder processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 1339 – 1350, 1998.

NAVARRO, M.; VALLE, S.; MARTINEZ, S.; ZEPPELELLI, S.; AMBROSIO, L.; PLANELL, J. A.; GINEBRA, M. P.; New Macroporous Calcium Phosphate Glass Ceramic for Guided Bone Regeneration. **Biomaterials**, v. 25, n.18, p. 4233 –4241, 2004.



POKORNY, A.; **Caracterização de espumas vítreas a partir de resíduos de vidro sodo-cálcico e calcário dolomítico como agente espumante**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

ROMANO, R. C. O.; PANDOLFELLI, V. C.; Production and properties of porous ceramics obtained by foam addition technique. **Cerâmica**, v. 52, n. 322, p. 213-219, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v52n322/30589.pdf>. Acesso em: 15 julho 2009.

SCARINI, G.; BRUSATIN, G.; BERNARDO, E.; Glass Foams in SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**, Chapter 2 and 5, Wiley-VCH, p. 159 – 177, p. 547 - 571, 2005.

SUCHANEK, W.; YASHIMA, M.; KAKIHANA, A.; YOSHIMURA, M. Hydroxyapatite ceramics with selected sintering additives. **Biomaterials**, v.18, n. 13, p. 923–933, 1997.

SPIRIDONOV, Y. A.; ORLOVA, L. A.; Problems of foam glass production. **Glass and Ceramics**, v. 60, n. 9 -10, p. 313 – 314, 2003.

TORO, M. E. N. **Desarrollo y Caracterización de Materiales Biodegradables para Regeneración Ósea**. 2005. 300 f. Tese (Doctor em Ciencias-Especialidad Ingeniería Química) - Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2005.

VILLANOVA, D. L. **Processamento Cerâmico, Evolução Microestrutural e Controle de Propriedades em Corpos Cerâmicos Produzidos à Base de Cinza Pesada de Carvão Termoeletrico e Vidro Sodo-Cálcico**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Rio Grande do Sul, 2004.

## **CAPÍTULO 6 - Obtenção e Caracterização de Vitrocerâmicas Celulares pelo Método da Réplica**

Muitas são as variáveis que devem ser analisadas quando se pretende desenvolver uma vitrocerâmica celular que possa ser usada como substituto do tecido ósseo. Quando esse tipo de material é produzido pelo método de espumação direta, como é o caso da adição de  $\text{CaCO}_3$ , é mais difícil controlar o processo para obter uma boa repetibilidade da estrutura do material celular. Para fabricar uma estrutura vitrocerâmica celular semelhante ao tecido ósseo com um maior controle estrutural, optou-se por utilizar também o método da réplica. O vidro E preparado neste trabalho foi utilizado como precursor vitrocerâmico.

### **6.1 – Método da réplica**

Vários métodos vêm sendo estudados para desenvolver estruturas porosas, em especial o método da réplica, patenteado por SCHWARTZWALDER E SOMERS em 1963 (SILVEIRA et al. 2007). O método da réplica é um processo simples e de baixo custo que consiste basicamente na impregnação de uma espuma polimérica ou natural por uma suspensão cerâmica seguida de tratamento térmico, que inclui a degradação da parte orgânica e a sinterização do material cerâmico, resultando na réplica da espuma original.

A suspensão cerâmica é composta por partículas de um material cerâmico, água (ou outro solvente) e aditivos. A escolha do material cerâmico a ser utilizado depende da aplicação e das propriedades desejadas no produto final. A espuma polimérica pode ser de PU, PVC, PS, celulose, entre outros (GOUVÊA et al., 1999). Os aditivos adicionados à suspensão são os ligantes, o agente reológico e o antiespumante. Esses aditivos têm a função de melhorar as propriedades reológicas das suspensões cerâmicas, de modo a facilitar a impregnação na espuma polimérica. O ligante melhora a resistência mecânica do corpo-de-prova após remoção do solvente e evita o colapso da peça após a pirólise da espuma; o agente reológico, que promove tixotropia e pseudoplasticidade, facilitando a impregnação da espuma polimérica pela suspensão cerâmica; o antiespumante, que evita a formação de

bolhas na suspensão cerâmica e o agente aderente, que promove a aderência entre a suspensão cerâmica; e a espuma orgânica (ALBUQUERQUE et al., 2006).

A replicação também pode ser feita através da biomodelagem, tecnologia recentemente desenvolvida para a fabricação de cerâmicas biomórficas a partir de estruturas naturais (SIEBER et al., 2000). Após o processamento, a cerâmica biomórfica exibe uma morfologia similar à do material de partida. Essa técnica oferece a possibilidade de se produzir uma ampla variedade de materiais cerâmicos avançados, tais como carbetos, nitretos, óxidos e vários outros com diferentes propriedades e, conseqüentemente, viáveis para diferentes aplicações. A conversão das bioestruturas pode ser descrita sob duas abordagens distintas: transformação e substituição. A primeira consiste na transformação da microestrutura através de reações entre precursores cerâmicos com carbono. A segunda é uma substituição dessa microestrutura por precursores cerâmicos (RAMBO, 2001).

Os primeiros pesquisadores a utilizar o método da réplica visando à obtenção de uma estrutura porosa adequada para ser utilizada como substituto do tecido ósseo foram CALLCUT E KNOWLES (2002). Tais espumas eram reforçadas com hidroxiapatita e utilizavam como precursor um vidro do sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  (CALLCUT & KNOWLES, 2002). Em 2006, o método da réplica também foi utilizado por CHEN et al. para produzir estruturas celulares a partir do Bioglass desenvolvido por Hench (CHEN et al. 2006). Em 2008, BRETCANU et al. (2008) prepararam estruturas porosas pelo método da réplica com gradiente de porosidade. Entretanto, em nenhum dos trabalhos anteriormente citados foram feitas análises de citotoxicidade para verificar a compatibilidade destes materiais com o meio biológico. De acordo com LI et al (1992), o problema do Bioglass desenvolvido por Hench é que ele cristaliza quando tratado termicamente formando a fase  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  que inibe a formação da camada de hidroxiapatita. Mas, o tratamento térmico é necessário tanto para pirólise da espuma polimérica quanto para sinterização da vitrocerâmica celular, para que ela fique mecanicamente estável, e é provável que ocorra a cristalização da fase  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  (CALLCUT & KNOWLES, 2002; BRETCANU et al. 2008).

É importante salientar que as propriedades das vitrocerâmicas celulares podem ser controladas por meio da modificação da composição química e tamanho de partícula do pó precursor, tipo de espuma polimérica usada como substrato, viscosidade e quantidade de

suspensão impregnada e ainda controlando o tempo e temperatura de tratamento térmico da espuma. Assim, é possível obter diferentes tipos de estruturas celulares que podem ser adequadas para serem utilizadas não só como materiais para implantes ósseos, mas também como filtros, suportes catalíticos, isolantes térmicos, membranas, sensores de gás, material estrutural leve, entre outros (SILVEIRA et al., 2007; LI et al., 1992).

As cerâmicas celulares produzidas por este método apresentam células abertas (200  $\mu\text{m}$  – 3 mm) com uma ampla faixa de porosidade, que varia de 70 a 95%, e elevada permeabilidade ( $k_1 \approx 10^{-7}$  a  $10^{-9} \text{ m}^2$ ) (SEPULVEDA, 1997). No entanto, a resistência mecânica do material pode ser comprometida já que a pirólise da parte orgânica pode dar origem a defeitos.

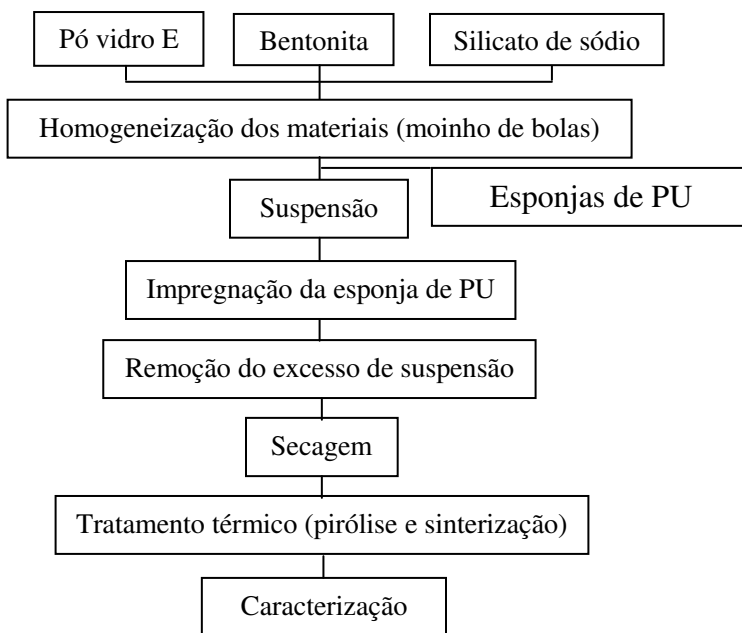
## **6.2 - Materiais e Métodos**

### **6.2.1 - Materiais utilizados**

Para preparar as vitrocerâmicas celulares pelo método da réplica foi utilizado o vidro E, pois já tínhamos obtido uma vitrocerâmica celular com uma estrutura adequada para a aplicação sugerida através do método de espumação direta conforme é descrito no Capítulo 4 deste trabalho. Como ligante foi usado bentonita fornecida pela empresa Colorminas, como dispersante silicato de sódio (3,4%  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ) da marca Merck e como substrato (molde) foram usadas esponjas de poliuretano (PU, Scotch - Brite, 3M, 48 ppi), de 15 mm de espessura e 9 mm de diâmetro.

### **6.2.2 – Preparação da vitrocerâmica celular**

O fluxograma da Figura 6.1 apresenta esquematicamente a metodologia seguida neste trabalho, para a obtenção da vitrocerâmica celular pelo método da réplica.



**Figura 6.1 - Etapas de preparação da vitrocerâmica celular.**

Uma parte do vidro E foi moída por 72 h e outra foi moída por 168 h, em moinho de bolas com revestimento de alumina contendo bolas de alumina e água.

A partir dos pós de vidro E moídos foram preparadas suspensões aquosas com 30% em massa de vidro E moído por 72 h e 168 h, 5% em massa de bentonita e 1% em massa de silicato de sódio. Primeiramente, a mistura contendo pó vítreo e bentonita foi desaglomerada em moinho de bolas tipo periquito (Servitech, modelo CT-242) durante 20 min. Em seguida, foi adicionado silicato de sódio à mistura e esta foi novamente desaglomerada, no mesmo moinho, por mais 10 min.

Amostras de espumas de PU foram imersas na suspensão preparada e o excesso foi removido em um sistema de calandras. Depois de impregnadas, as espumas foram secas à temperatura ambiente por 24 h e em seguida em estufa (Servitech, CT-035) por 2 h a 100°C e então tratadas termicamente.

Em uma primeira etapa, as amostras foram aquecidas até 450°C por 60 min em um forno elétrico (Nannetti, 86V) com uma taxa de

aquecimento de  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para eliminação da espuma polimérica. Subsequentemente, as amostras foram sinterizadas em diferentes temperaturas (665, 700 e  $725^{\circ}\text{C}$ ), por 180 min com uma taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . O resfriamento seguiu-se inercialmente. Todas as variáveis do processo foram escolhidas levando em consideração resultados de ensaios preliminares.

### **6.2.3 – Métodos de caracterização das vitrocerâmicas celulares**

#### ***6.2.3.1 – Seleção da esponja polimérica por microscopia eletrônica de varredura***

Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para selecionar a espuma polimérica adequada para ser utilizada como molde no preparo da vitrocerâmica celular pelo método da réplica. Várias amostras de espumas poliméricas foram recobertas com uma fina camada de ouro e depois analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), utilizando o equipamento de marca Philips, modelo XL30.

#### ***6.2.3.2 - Distribuição do tamanho de partícula***

A análise granulométrica do vidro moído por 72 e 168 h foi realizada no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR-UFPR) usando o granulômetro por difração laser, marca CILAS, modelo 1064L.

#### ***6.2.3.3 - Reologia***

As medidas reológicas foram feitas no Cermat/UFSC, usando um reômetro Haake RheoStress, modelo VT-550, equipado com um sistema de cilindros coaxiais (rotor DG41).

Um banho termostatzado, Haake K20-DC 50, foi usado para o controle da temperatura de ensaio ( $25^{\circ}\text{C}$ ). A taxa de deformação variou de  $0,01$  até  $500\text{ s}^{-1}$ . Os reogramas foram gerados utilizando o software RheoWin Pro (versão 2.1, 1996).

#### ***6.2.3.4 – Análise térmica***

Para avaliar qual a temperatura de tratamento térmico adequado para preparação das vitrocerâmicas celulares a fim de manter a estrutura da esponja polimérica e evitar a expansão do vidro, foram feitas análises de dilatometria ótica (Expert System Solutions, MISURA ODHT) das

espumas impregnadas com a suspensão preparada com o vidro moído durante 72 e 168 h a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  em um intervalo de temperatura entre 15 e  $1236^{\circ}\text{C}$ . Também foi feita análise térmica diferencial (ATD) do vidro E para verificar quais eram as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e temperatura de fusão ( $T_f$ ). A ATD foi realizada em um equipamento Netzsch, modelo STA 409, em ar sintético a uma velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , em um intervalo de temperatura compreendido entre 25 e  $1500^{\circ}\text{C}$ . Como porta amostra e material de referência foi utilizado um cadinho de alumina.

#### **6.2.3.5 – Micrografia eletrônica de varredura**

Para se certificar que a temperatura escolhida a partir das análises térmicas realizadas tanto na esponja como no vidro eram adequadas foram feitos alguns testes preliminares. Para tanto foram preparadas vitrocerâmicas celulares com o vidro E com tamanho de partícula de 10  $\mu\text{m}$ , obtido por moagem durante 72h, e 6  $\mu\text{m}$ , obtido por moagem durante 168h, tratadas a 665, 700 e  $725^{\circ}\text{C}$  durante 1, 2 e 3 horas. Depois de preparadas, as vitrocerâmicas celulares foram analisadas por MEV.

#### **6.2.3.6 – Densidade**

A densidade real foi medida por meio de um picnômetro a hélio (Micromeritics, Accupyc 1330) e a densidade aparente foi determinada aplicando o princípio de Arquimedes com imersão em mercurio conforme foi descrito no item 5.4.3.2. Levando em consideração as medidas de densidade real e aparente, foi calculada a densidade relativa.

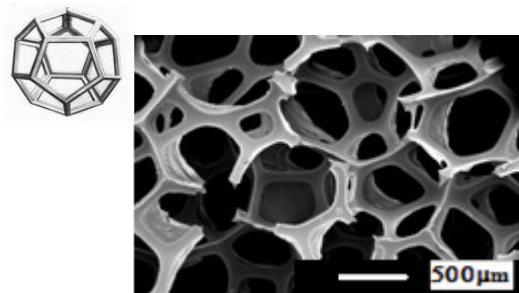
#### **6.2.3.7 – Resistência mecânica**

Os ensaios de resistência mecânica à compressão foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos (EMIC, DL 2000), segundo a norma ASTM C133-94 (1999) utilizando uma célula de carga de 5000 N, com velocidade de deslocamento de 1,3 mm/min e limite de deformação de 4 mm (LI et al., 1992; DAM et al., 1990).

## 6.3 – Resultados e discussão

### 6.3.1 – Análise microestrutural

A estrutura celular da esponja polimérica selecionada como molde é mostrada na Figura 6.2.



**Figura 6.2 - Micrografia (MEV) da esponja polimérica de poliuretano.**

Observa-se, a partir da micrografia, uma distribuição homogênea de células abertas e interconectadas com forma dodecaedro pentagonal. Os parâmetros estruturais determinados por Gibson e Ashby para caracterizar a estrutura e a morfologia do material celular foram obtidos a partir de análises de micrografias (MEV) e estes parâmetros são mostrados na Tabela 6.1. Os parâmetros número médio de arestas por face ( $n$ ), conectividade de arestas ( $Z_a$ ) e conectividade de face ( $Z_f$ ) foram obtidos diretamente da Figura 6.2. A esponja polimérica apresenta um número médio de arestas por face igual a 5. A conectividade de aresta fornece o número médio de arestas que se encontram no vértice do material. Para esponjas poliméricas esse valor normalmente é igual a quatro. Para a maioria dos vértices da esponja escolhida, apenas três arestas são visualizadas. O número médio de faces que se encontra em uma aresta é chamado de conectividade de face, o qual normalmente é três para as esponjas, como nesse caso.



**Tabela 6.1 - Parâmetros estruturais utilizados para a caracterização da esponja polimérica (GIBSON e ASHBY, 1997).**

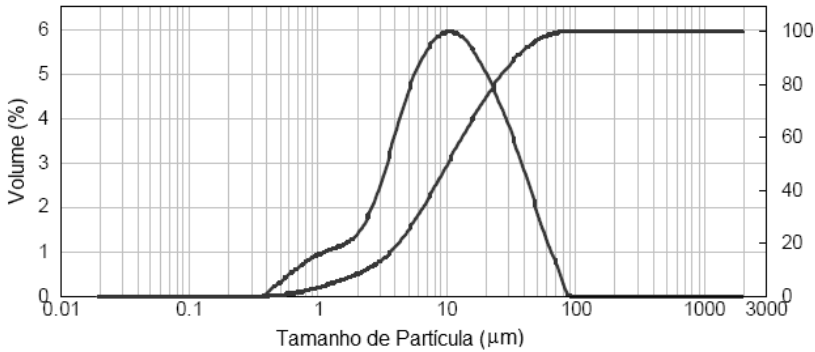
Parâmetros	Descrição
Material	Esponja de poliuretano
Contagem nominal de poros	48 ppi
Células	Abertas
Morfologia da célula	dodecaedro pentagonal
Espessura aresta, $t$	$57 \pm 10 \mu\text{m}$
Comprimento da aresta, $l$	$258 \pm 15 \mu\text{m}$
Número de arestas, $n$	30
Número de vértices, $v$	20
Conectividade de aresta, $Z_e$	3
Conectividade de face, $Z_f$	3
Número médio de arestas por face, $n$	— 5
Número médio de faces por célula, $f$	12
Densidade relativa	$\frac{\rho_{\text{geo}}}{\rho_{\text{He}}} = 1,06 \left(\frac{t}{l}\right)^2$
	Densidade relativa = 5,2%
Estimativa de porosidade ( $t, l$ )	Porosidade = 94,8%

OBS:  $Z_e$  = número de arestas que se encontram em um vértice,  $Z_f$  = conectividade faces numero de faces que se encontram em uma aresta.

### 6.3.2 - Distribuição do tamanho de partícula

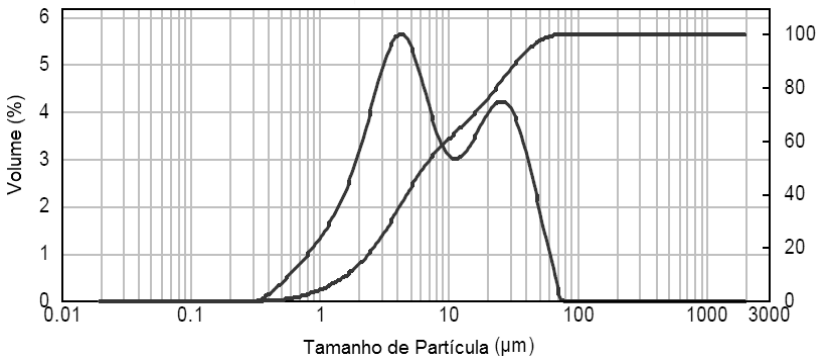
A distribuição de partícula, do vidro moído durante 72 h, medida por difração a laser e mostrada na Figura 6.3, apresenta uma curva de distribuição de frequência monomodal indicando que as partículas apresentam tamanhos similares e um diâmetro médio ( $d_{50}$ ) de  $\sim 10 \mu\text{m}$ . Os valores da moda e da mediana são iguais nas curvas de frequência e cumulativa, o que indica que as partículas apresentam uma distribuição normal. De acordo com a curva cumulativa o tamanho das partículas varia entre 0,4 e  $90 \mu\text{m}$ .

Sabe-se que pós com pequenos tamanhos de partículas favorecem a distribuição das partículas na suspensão, facilitando a impregnação das esponjas poliméricas. Além disso, quanto menor o tamanho de partícula menor a temperatura de cristalização e sinterização e menor a quantidade de fase líquida formada durante a sinterização, o que evita a deformação e expansão da espuma preparada.



**Figura 6.3 - Distribuição do tamanho de partícula do pó vítreo submetido ao processo de moagem durante 72h.**

O vidro submetido à moagem durante 168 h apresenta uma curva de distribuição de frequência bimodal. Conforme é mostrado na Figura 6.4, o maior e o menor pico estão localizados em 4,2  $\mu\text{m}$  e em 11  $\mu\text{m}$ , respectivamente. O diâmetro médio das partículas ( $d_{50}$ ) é de  $\sim 6 \mu\text{m}$ . Os diâmetros das partículas medidos para 10, 50 e 90 % de massa cumulativa no pó de vidro são respectivamente 1,65; 6,39 e 33,98  $\mu\text{m}$ .



**Figura 6.4 - Distribuição do tamanho de partícula do pó vítreo submetido ao processo de moagem durante 168 h.**

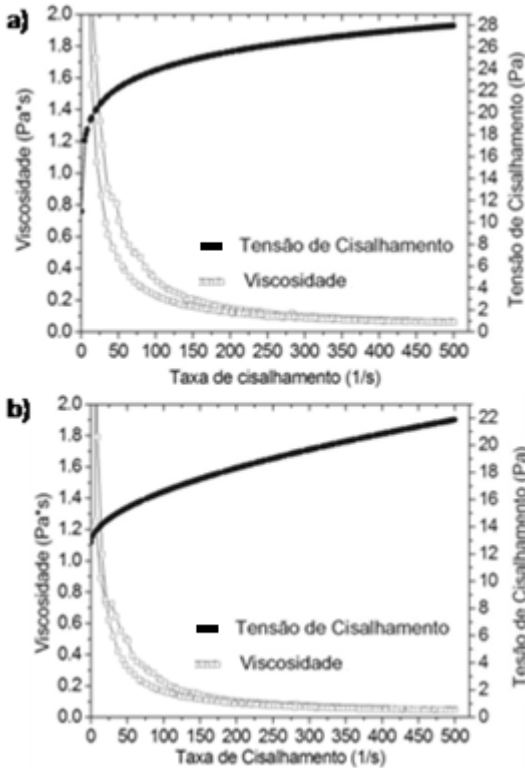
Quanto menor o tamanho de partícula e quanto mais estreita a distribuição granulométrica, melhor será a qualidade dos filamentos da

estrutura porosa, pois melhor será a sua sinterabilidade. É na sinterização que ocorre a formação de um líquido viscoso que molha as partículas sólidas, penetra nos estreitos canais entre as partículas resultando em uma substancial pressão de capilaridade que auxilia na densificação do material. Sabe-se que quanto menor o tamanho de partícula, maior a energia de superfície disponível para que a densificação ocorra (SILVEIRA et al., 2007; RICHERSON, 1992; GERMAN, 1996). Entretanto, nem sempre um maior tempo de moagem visando a uma redução do tamanho de partícula é desejável, pois o tempo de moagem também está relacionado com o grau de contaminação no material decorrente do atrito com as bolas e o revestimento do moinho. Nesse trabalho foram utilizados dois tempos de moagem para verificar se realmente um menor tamanho de partícula iria melhorar a qualidade da espuma.

### **6.3.3 - Comportamento reológico**

Para preparar uma vitrocerâmica celular pelo método da réplica a suspensão cerâmica deve ser fluida o suficiente para acessar, preencher e recobrir uniformemente a rede polimérica e, subsequentemente, apresentar viscosidade adequada para que, sob condições estáticas, permaneça na esponja polimérica (SAGGIO-WOYANSKY et al., 1992; MONTANARO et al., 1998; ZHU et al., 2002). Então é sugerido que a suspensão apresente um comportamento tixotrópico, o qual é comumente observado em suspensões pseudoplásticas (PANDOFELLI et al., 2000).

A Figura 6.5a mostra o reograma da suspensão preparada com o pó de vidro E com tamanho médio de partícula de 6  $\mu\text{m}$  e a Figura 6.5b mostra o reograma da suspensão preparada com o pó de vidro E com tamanho médio de partícula de 10  $\mu\text{m}$ .



**Figura 6.5 - Reograma das suspensões preparadas a) com o vidro E com tamanho médio de partícula de 10  $\mu\text{m}$ , b) com tamanho médio de partícula de 6 $\mu\text{m}$ .**

As duas suspensões apresentam comportamento não-newtoniano, pois se observa nos dois gráficos que a viscosidade depende da taxa de cisalhamento na qual é feita a medida, numa dada temperatura. Uma das possíveis características de fluidos não-newtonianos é a existência de uma tensão de escoamento ( $\sigma_0$ ) que, segundo STEFFE (1996) é uma tensão finita necessária para que o fluido comece a escoar. Quando submetido a tensões inferiores a  $\sigma_0$ , o material comporta-se como um sólido, ou seja, armazena energia sob pequenas deformações e não se nivela sob a ação da gravidade, de maneira a formar uma superfície lisa (TONELI et al., 2005).

O modelo de Herschel-Bulkley descreveu adequadamente o comportamento das suspensões, com os valores de R próximos de um.

Esse tipo de fluido necessita de uma tensão de cisalhamento inicial para começarem a escoar. A relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não apresenta um comportamento linear. Esse comportamento é descrito pela equação (6.1):

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (6.1)$$

Onde  $\tau_0$  é tensão de cisalhamento inicial,  $K$  é o índice de consistência e  $n$  é o índice de comportamento de fluxo. A suspensão preparada com tamanho médio de partícula de 6  $\mu\text{m}$  apresentou  $\tau_0$  de 12,79 Pa,  $K$  igual a 0,309  $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$  e  $n$  igual a 0,543 (adimensional). Para a suspensão preparada com tamanho médio de partícula de 10  $\mu\text{m}$ :  $\tau_0$  é 6,57 Pa,  $K$  é 21,2  $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$ , e  $n$  é 0,078. O desvio de “ $n$ ” da unidade indica o grau de desvio do comportamento newtoniano, se  $n < 1$  o comportamento é pseudoplástico e, se  $n > 1$ , dilatante. As duas suspensões apresentaram um comportamento pseudoplástico que é ideal para preparação de vitrocerâmicas celulares pelo método da réplica.

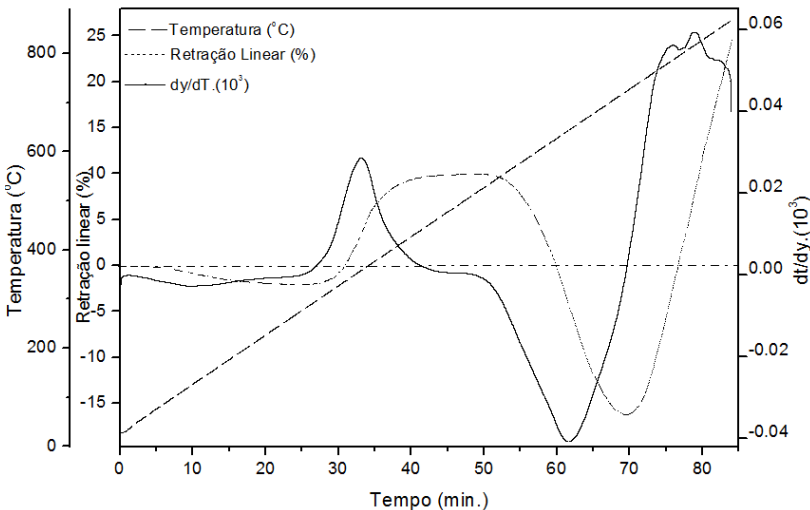
A suspensão preparada com um tamanho médio de partícula de 6  $\mu\text{m}$  apresenta uma viscosidade um pouco inferior à suspensão preparada com tamanho médio de partícula de 10  $\mu\text{m}$  o que facilita a impregnação da suspensão preparada com o vidro com o tamanho de 6  $\mu\text{m}$  na esponja polimérica. Esse comportamento, provavelmente, é decorrente de uma maior quantidade de partículas finas na suspensão. Ambas as suspensões apresentam um comportamento pseudoplástico que pode ser resultante da existência de aglomerados na suspensão, os quais, quando submetidos ao cisalhamento quebram, liberando água aprisionada em seu interior. Além disso, a suspensão apresenta comportamento tixotrópico, caracterizado por uma histerese das curvas ascendentes e descendentes devido à diminuição da viscosidade com o tempo. Esses dois comportamentos, como já mencionado anteriormente, são ideais para preparação de vitrocerâmicas celulares pelo método da réplica (RAMBO, et al., 2006, SILVEIRA et al., 2007).

### 6.3.4 – Análise térmica

Para que a estrutura da esponja polimérica seja bem reproduzida é importante não só um bom recobrimento da esponja usada como molde, mas também um tratamento térmico adequado da esponja depois da sua impregnação. Portanto, é necessário verificar qual é a temperatura de

degradação da esponja polimérica e qual é o comportamento térmico do material usado para fazer a réplica. Como a esponja polimérica utilizada neste trabalho já foi analisada por pesquisadores do mesmo laboratório de pesquisa em que este trabalho foi desenvolvido, não foi feita análise termogravimétrica da espuma polimérica. De acordo com Souza (2007) a esponja impregnada deve ser tratada termicamente até 450°C com uma taxa de aquecimento de 1°C/min e nesta temperatura (450°C) deve permanecer por 60 min. Esse processo serve para evitar a eliminação brusca dos polímeros que compõem a esponja. Só após esse tratamento inicial é que a esponja pode ser tratada a uma temperatura mais alta para que ocorra a densificação e a cristalização do pó vítreo.

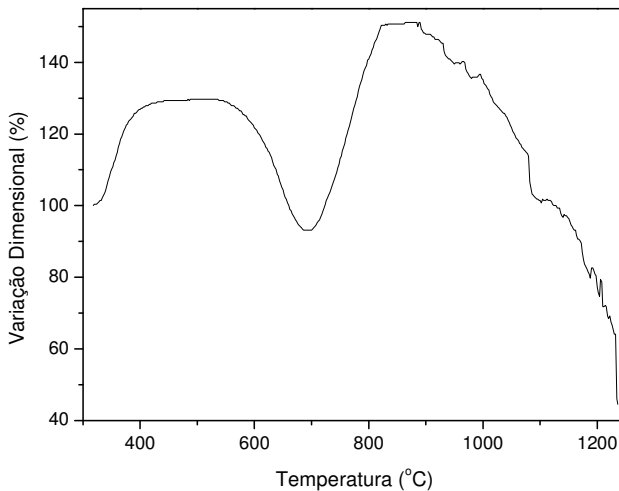
A Figura 6.6 mostra a curva de retração térmica linear (RL) do vidro E em função do tempo e da temperatura e a curva da primeira derivada de RL em relação ao tempo e à temperatura. Para fazer a leitura da temperatura deve-se traçar uma reta paralela ao eixo y do ponto em que se deseja saber a temperatura até a linha pontilhada (na diagonal) e uma outra reta do ponto de intersecção com a linha pontilhada, perpendicular ao eixo y até a escala onde é feita a leitura da temperatura.



**Figura 6.6 - Curvas de retração linear (RL) e da derivada primeira da RL do vidro E com tamanho médio de partícula de 10  $\mu\text{m}$ .**

De acordo com a curva de RL, até 274°C ocorre uma retração de 2,0% que é resultante da perda de água. Em aproximadamente 358°C tem início o processo de expansão linear do material. Esse ponto também coincide com a temperatura de transição vítrea. Essa expansão ocorre até 515°C onde ocorre o início da cristalização. Nesta temperatura a expansão do material é máxima (9,8%). A partir deste ponto as moléculas começam a se organizar e ocorre uma densificação da amostra. A retração linear máxima é de 15,95% onde se localiza a temperatura máxima de cristalização (721,4°C). Entre 515 e 721,4°C também há uma competição entre o processo de cristalização e sinterização da amostra. A partir de 721,4°C o material começa a expandir devido à formação de fase líquida decorrente do início da fusão do material. A primeira derivada da curva de RL também mostrada na Figura 6.6 indica a temperatura onde a taxa de retração linear é máxima. Esse valor é indicativo da temperatura ideal para o patamar de sinterização, ou seja, 650°C. Como a composição do vidro que foi utilizado era a mesma e o tamanho de partícula não iria provocar uma variação brusca nos resultados das análises, optou-se por fazer análise apenas do vidro E com tamanho de partícula de 10  $\mu\text{m}$ .

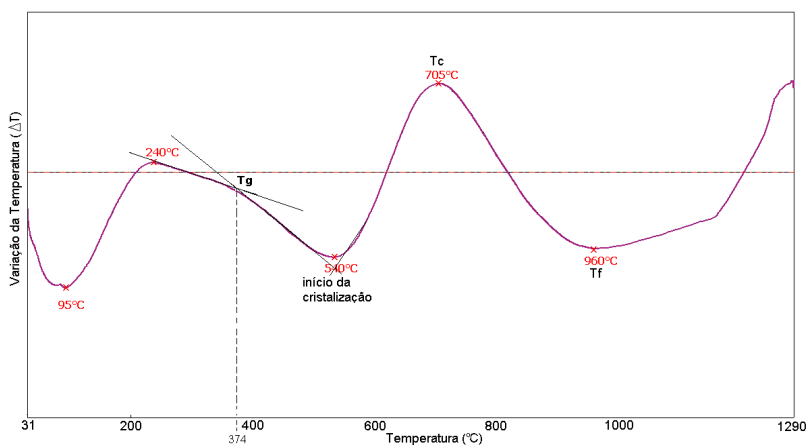
De acordo com a curva de variação volumétrica do vidro E, com tamanho médio de partícula de 10  $\mu\text{m}$  mostrada no gráfico da Figura 6.7, acima de 300°C o vidro começa a expandir. A 500°C a expansão volumétrica é máxima (30%). A 550°C começa a ocorrer uma retração do material e em 665°C e 725°C a amostra retorna ao seu volume inicial. A retração a 665°C é devida ao processo de sinterização com formação de fase líquida viscosa e a 725°C a retração é decorrente da cristalização do vidro. De acordo com o resultado dessa análise, as espumas devem ser tratadas termicamente a 665 ou 725°C para que mantenham o seu tamanho e forma original, caracterizando assim uma excelente estabilidade dimensional.



**Figura 6.7 - Curva de variação volumétrica do vidro E, resultante da análise de dilatometria ótica.**

O comportamento térmico do pó do vidro E também foi analisado pela análise térmica diferencial e a curva resultante desta análise é mostrada na Figura 6.8. As temperaturas que determinam o início de cada transição foram determinadas pela intersecção de uma linha que extrapola a linha de base com outra linha tangente a curva no ponto de intersecção conforme mostra a Figura 6.8. Em 240°C o vidro começa a ter uma pequena mobilidade atômica que fica evidente a 374°C onde se caracteriza a temperatura de transição vítrea. O pico exotérmico em 705°C é característico da temperatura de cristalização do vidro e o pico endotérmico em 960°C representa a fusão do vidro. Com base nessa análise foi possível determinar a temperatura máxima de trabalho, que é de aproximadamente 900°C, portanto abaixo da temperatura de fusão ( $T_f = 960^\circ\text{C}$ )..

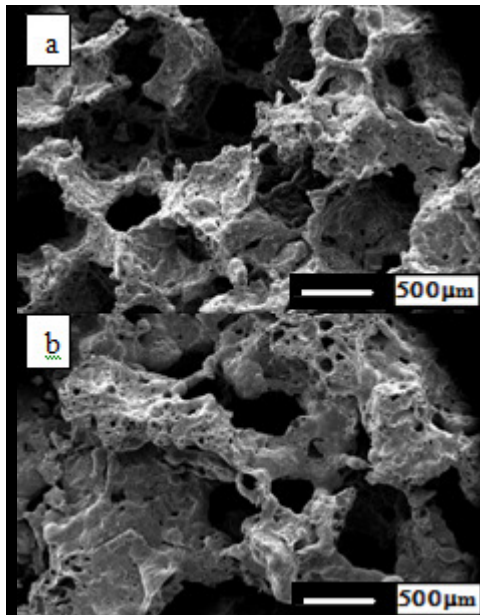




**Figura 6.8 - Curva de análise térmica diferencial do pó vítreo E, indicando a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e a temperatura de fusão ( $T_f$ ).**

### 6.3.5 – Microscopia eletrônica de varredura

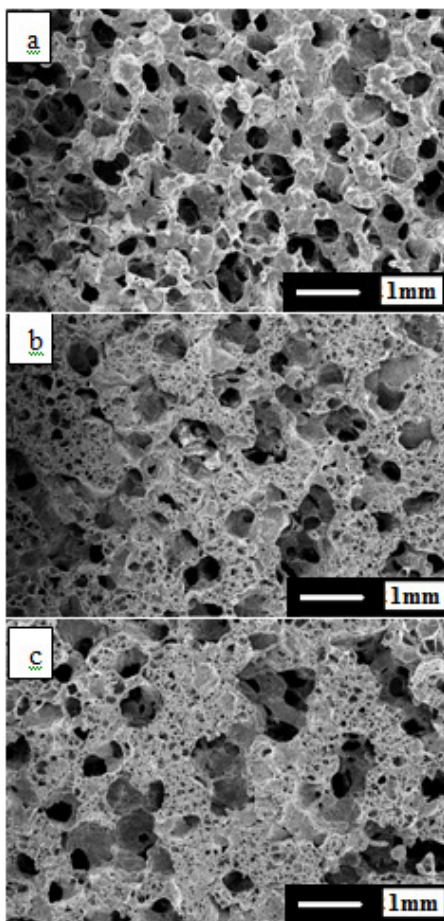
As vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro E com tamanho de partícula de  $10\ \mu\text{m}$ , tratadas termicamente a  $665^{\circ}\text{C}$ , durante 1 ou 2 h, não apresentaram resistência mecânica suficiente para que pudessem ser manuseadas após seu tratamento térmico, por isso foram descartadas. As vitrocerâmicas celulares que tinham uma resistência mecânica adequada para o manuseio e que apresentavam uma estrutura semelhante à espuma polimérica foram as preparadas com o vidro E com tamanho de partícula de  $10\ \mu\text{m}$  tratadas termicamente a  $700$  e  $725^{\circ}\text{C}$  durante 3 h. As microestruturas destas vitrocerâmicas celulares são mostradas na Figura 6.9.



**Figura 6.9 - Micrografias (MEV) das vitrocerâmicas preparadas com o vidro E com tamanho de partícula de 10  $\mu\text{m}$  tratadas a a) 700°C e b) 725°C, durante 3h.**

A vitrocerâmica celular preparada a 700°C apresentou uma menor expansão volumétrica e um maior número de poros em relação à vitrocerâmica celular preparada a 725°C mostrando-se mais adequada para aplicação sugerida. Os dois tipos de espuma apresentam um diâmetro de poro superior a 100  $\mu\text{m}$ .

As vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro E com tamanho de partícula de 6  $\mu\text{m}$  e tratadas termicamente a 665, 700 e 725°C durante 3 h, apresentaram uma resistência mecânica suficiente para serem manuseadas e uma estrutura bem semelhante a da espuma polimérica usada como molde. As microestruturas dessas vitrocerâmicas celulares são mostradas nas Figuras 6.10.



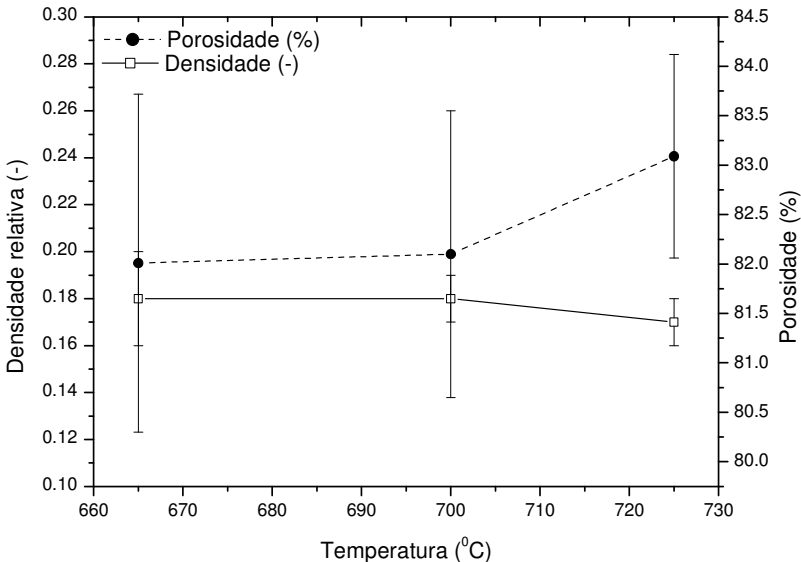
**Figura 6.10 - Micrografias (MEV) das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro E com tamanho de partícula de 6  $\mu\text{m}$  tratadas a a) 665°C, b) 700°C e c) 725°C por 3 h.**

As vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro E com tamanho de partícula de 6  $\mu\text{m}$  e tratadas a 665°C foram as que apresentaram o maior número de poros abertos e interconectados além de um maior diâmetro de poro. A vitrocerâmica celular preparada a 665°C não apresentou expansão e foi a vitrocerâmica celular que melhor reproduziu a estrutura da espuma polimérica usada como molde. As

vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro E tratadas termicamente a 700 e 725°C apresentaram poros interconectados com diâmetro superior a 100  $\mu\text{m}$ . No entanto, ocorreu uma pequena expansão das paredes dos poros o que resultou na presença de microporos nas paredes da estrutura celular.

### 6.3.6 – Densidade

Como as vitrocerâmicas celulares preparadas com o tamanho de partícula de 6  $\mu\text{m}$  foram as que melhor reproduziram a estrutura da espuma, optou-se por analisar a densidade e a porosidade somente dessas vitrocerâmicas celulares. O gráfico de variação da densidade relativa e da porosidade em função da temperatura de tratamento térmico das espumas preparadas com tamanho de partícula de 6  $\mu\text{m}$  é mostrado na Figura 6.11.

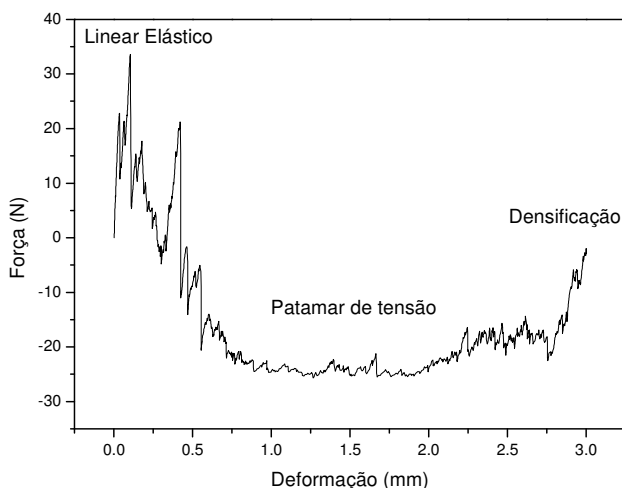


**Figura 6.11 - Variação da densidade relativa em função da temperatura e a variação da porosidade em função da temperatura das vitrocerâmicas celulares preparadas com tamanho de partícula de 6,4  $\mu\text{m}$ .**

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, é observado um aumento na expansão da vitrocerâmica celular e consequentemente ocorre um aumento da porosidade e uma redução da densidade. A diminuição da densidade relativa com o aumento da temperatura, acima de 700°C, está associada com o aumento da cristalinidade do material (crescimento dos cristais), que por sua vez produz um aumento na porosidade.

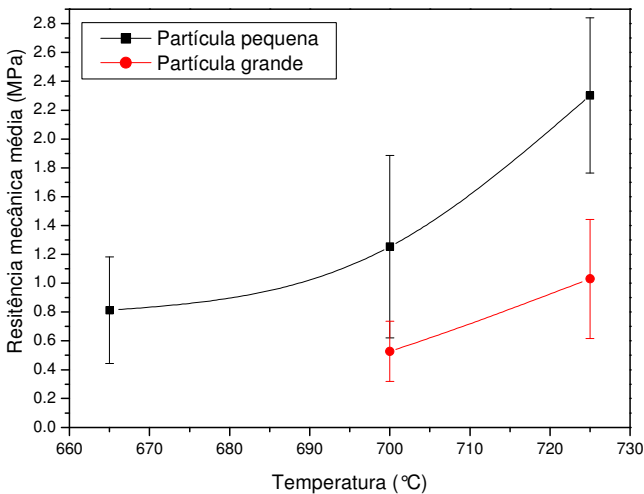
### 6.3.7 - Resistência mecânica

A Figura 6.12 mostra a curva típica de força-deslocamento sob compressão das vitrocerâmicas celulares preparadas neste trabalho. Durante a aplicação de carga na máquina (sob compressão) ocorrem três estágios básicos: linear elástico, correspondendo à flexão da aresta da célula ou estiramento da face, um patamar de tensão, correspondendo ao colapso progressivo da célula por fratura frágil, e densificação, correspondendo ao colapso das células por todo o material e subsequentemente carregamento das arestas das células e faces, umas sobre as outras (GIBSON & ASHBY, 1997).



**Figura 6.12 - Curva típica de força-deformação para a vitrocerâmica celular sob compressão.**

Os valores médios de resistência mecânica à compressão das vitrocerâmicas celulares preparadas com o pó do vidro E com tamanho médio de partícula de 6  $\mu\text{m}$ , sinterizadas a 665, 700 e 725°C por 3 h, e preparadas com o pó do vidro E com tamanho médio de partícula de 10  $\mu\text{m}$ , sinterizadas a 700 e 725°C por 3h, são mostrados na Figura 6.13. Como já foi mencionado, as vitrocerâmicas celulares preparadas com o pó de vidro com tamanho de partícula de 10  $\mu\text{m}$  e sinterizadas a 665°C não apresentaram resistência mínima para o manuseio e foram descartadas.



**Figura 6.13 - Resistência à compressão das vitrocerâmicas celulares em função da temperatura e do tempo de sinterização.**

A resistência mecânica pode ser correlacionada com a temperatura de sinterização, assumindo que a resistência dos materiais porosos é definida pela resistência da fração sólida (parede celular). Quando a temperatura de sinterização passa de 700°C observa-se um aumento da resistência mecânica, porém a partir dessa temperatura também ocorre uma deformação das paredes das células de maneira mais significativa até ocorrer uma completa densificação das paredes. Esse comportamento está relacionado a uma maior formação de fase líquida em uma temperatura mais elevada (DAM et al., 1990).

## 6.4 - Conclusões

Foi possível obter vitrocerâmicas celulares a partir de um vidro do vidro E pelo método da réplica. A suspensão contendo 30% de vidro E, 5% de bentonita e 1% de silicato de sódio apresentou comportamentos pseudoplástico e tixotrópico, que são adequados para uma boa impregnação da espuma polimérica. As vitrocerâmicas celulares produzidas com menor tamanho médio de partícula (6  $\mu\text{m}$ ), sinterizadas a 665°C por 3h foram as que melhor reproduziram a estrutura da espuma polimérica utilizada como substrato, pois nestas condições a quantidade de fase líquida viscosa foi menor durante a sinterização. Acima desta temperatura, o processo de expansão do vidro torna-se mais evidente e ocorre a formação de micro poros nas paredes dos poros e uma redução do diâmetro de poro. Porém, ocorre uma melhora na resistência mecânica à compressão da vitrocerâmica celular. Através de MEV foi possível observar a presença de uma estrutura com células abertas semelhantes à da espuma polimérica usada como molde. A microestrutura da vitrocerâmica celular é adequada para que ela possa ser aplicada como implante, pois apresenta poros interconectados maiores que 100  $\mu\text{m}$ .

## 6.5 - Referências

ASTM C - 133/94; ASTM C - 133/97. ASTM - American Standards for Testing Materials.

ALBUQUERQUE, F. R.; LIMA, S. J. G.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.; Processamento de cerâmicas reticuladas a partir de matérias-primas naturais. **Cerâmica**, São Paulo, v. 52, n. 322, p. 185-192, 2006.

BRETCANU, O.; SAMAILLE, C.; BOCCACCINI, A. Simple methods to fabricate Bioglass<sup>®</sup>-derived glass-ceramic scaffolds exhibiting porosity gradient. **Journal Materials Science**, v. 43, n.12, p. 4127–4134, june, 2008.

CALLCUT, S.; KNOWLES, J. C. Correlation between structure and compressive strength in a reticulated glass-reinforced hydroxyapatite

foam. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.13, n. 5, p. 485 – 489, may, 2002.

CHEN, Q. Z.; THOMPSON, I. D.; BOCCACCINI, A. R.; 45S5 Bioglass® -derived glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v. 27, n. 11, 2414 – 2425, 2006.

DAM, C. Q.; BREZNY, R.; GREEN, D. J. Compressive behavior and deformation-mode map of an open cell alumina. **Journal Material Research**, v. 5, n. 1, p. 163-171, 1990.

GERMAN, R. M.; **Sintering Theory and Practice**, New York: John Wiley & Sons, 1996.

GIBSON, J.L.; ASHBY, M.F. **Cellular solids Structure and Properties, Second edition. Cambridge Solid State Science Series**, 2 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. Cap. 1, Introduction, p. 1-13. Cap. 2, The Structure of Cellular Solids. p. 15-50. Cap. 5, The Mechanics of Foams: Basic Results, p. 175-231. Cap. 6, the mechanics of Foams: Refinements. p. 235-281.

GOUVEA, D.; SAVAGLIA NETO, W. A.; CAPOCCHI, J. D. T.; Utilização de uma Resina Preparada pelo Método da Solução Líquida de Citratos como Ligante Durante a Preparação de Filtros Cerâmicos à Base de Alumina. **Cerâmica**, São Paulo, v. 45, n. 295, p. 150-154, 1999.

LI, P.; YANG,Q.; ZHANG, F.; KOKUBO; The effect of residual glassy phase in a bioactive glassceramic on the formation of its surface apatite layer in vitro. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 3, n. 6, p. 452 – 456, 1992.

MONTANARO, L.; JORAND, Y.; FANTOZZI, G.; NEGRO, A. Ceramics Foams by Power Processing. **Journal Europe Ceramic Society**, v. 18, n. 9, p. 1339 - 1350, 1998.

PANDOLFELLI, V. C.; PILEGGI, R. G.; STUDART, A. R.; OLIVEIRA, I. R. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípio e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte, 2000.



RAMBO, C. R. **Síntese e Caracterização de Cerâmicas Biomórficas**. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2001.

RAMBO, C. R.; SOUZA, E.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N.; GREIL, P.; Processing of Cellular Glass Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n.11, p. 3373-3378, 2006.

RICHARDSON, D.W. **Modern Ceramic Engineering**, New York: Marcel Dekker Inc., 1992.

SAGGIO-WOYAANSKY, J.; SCOTTETAL, C. E. Processing of porous ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 71, n.11, p. 1674–1682, 1992.

SEPULVEDA, P. Gelcasting foams for porous ceramic. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 76, n. 10, p. 61 – 65, 1997.

SIEBER, H.; HOFFMANN, C.; KAIND, A.; GREIL, P. Biomorphic cellular ceramics. **Advanced Engineering Materials**, v. 2, n. 3, p. 105, 2000.

SILVEIRA, C. B.; ESCOBAR GUTIÉRREZ, J. A.; QUINTERO GUZMÁN, M. W.; SOUSA, E.; MORAES, E. G.; OLIVEIRA, A. P. N.; RAMBO, C. R.; HOTZA, D. Decomposição térmica de espumas de poliuretano para fabricação de vitrocerâmica celular de  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LZSA). **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n.5, p. 1104-1107, 2007.

Disponível em: <http://quimicanova.s bq.org.br/qn/qnol/2007/vol30n5 /09-AR06188.pdf>. Acesso em: 20 janeiro 2008.

SOUZA, E. **Processamento e Caracterização de Vitrocerâmico Celular do sistema LZSA**. 2007. 138 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 22, 2007.

STEEFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. 2 ed. East Lansing(USA): Freeman Press, p. 412, 1996.

SCHWARTZWALDER, K.; SOMERS, A.V.; US pat. 3 090 094 1963.

TONELI, J. T. C. L.; MURR, F. E. X.; PARK, K. J. Review: Estudo da Reologia de Polissacarídeos Utilizados na Indústria de Alimentos. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 7, n. 2, p.181-204, 2005.

ZHU, X.; JIANG, D.; TAN, S. Preparation of Silicon Carbide Reticulated. Porous Ceramics, Materials Science Engineering, v. 323, n.1-2, p. 232 – 238, 2002.

## **CAPÍTULO 7 - Ensaio de Degradação em SBF e Análise de Citotoxicidade**

O êxito da aplicação de um material no organismo depende basicamente de dois fatores: biofuncionalidade e biocompatibilidade. A biofuncionalidade está relacionada à capacidade do biomaterial desempenhar uma determinada função no organismo e a biocompatibilidade está relacionada às reações ocorridas na superfície do implante depois de implantado quando pode sofrer um processo de degradação e desgaste (GUTIERES et al., 2006). Por isso, para viabilizar a utilização de um novo material no meio biológico são necessários ensaios “*in vitro*”. O segundo passo é a realização de ensaios “*in vivo*”, mas, estes só devem ser feitos após um resultado favorável dos ensaios “*in vitro*” (GROTH et al. 1995; ÓREFICE et al. 2006).

Este capítulo reporta informações sobre os ensaios em Fluido Corpóreo Simulado (SBF) das vitrocerâmicas celulares fabricadas pelo método de espumação direta e sobre os ensaios de citotoxicidade através do método de incorporação do vermelho neutro da vitrocerâmica celular preparada com o vidro E pelo método da réplica.

### **7.1 - Teste de desintegração em Fluido Corpóreo Simulado (SBF)**

Para que um material implantado exerça funções estruturais, para promover a estabilização do implante em um curto prazo ou a fixação permanente da prótese sem cimentação e para que não ocorra o afrouxamento do material implantado, o que pode danificar tanto o tecido ósseo quanto o material de implante, é interessante usar um material que seja bioativo ou que seja recoberto com um material bioativo (FURLONG & OSBORN, 2001; RESENDE, 2007).

Segundo Kokubo et al. (2000) um material bioativo é aquele capaz de promover a ligação entre o material e o tecido ósseo a partir da formação de uma camada de hidroxiapatita biologicamente ativa na interface material/osso. Dentre os materiais bioativos podem ser citados os vidros bioativos, alguns vitrocerâmicos, a hidroxiapatita sintética, e

muitos compósitos cerâmica-polímeros (PAIVA, 2005). Quando um material bioativo é imerso em SBF ocorre a deposição de HAp na superfície do implante e acredita-se que a camada de hidroxiapatita que é formada na superfície do material bioativo atue como uma camada sinalizadora para proteínas e células, para iniciar a cascata de eventos que resulta na formação da estrutura óssea (RESENDE, 2007). O tempo para que ocorra a interação e adesão entre o implante e o tecido ósseo, a força de adesão entre eles, os mecanismos de adesão, a espessura da zona de adesão e as forças mecânicas variam de um material para o outro. Quanto maior a bioatividade mais efetivo é o processo de adesão (PAIVA, 2005).

A bioatividade também é muito importante quando o material é empregado na forma de partículas, pois se o material for bioativo, quando ele estiver em contato com fluidos corporais ocorre a coesão entre as partículas do material, evitando que as partículas migrem através do sistema linfático (FROUM et al., 1998 in TSIOMIS, 2004; VOGUEL et al., 2001). Esse problema pode ocorrer quando o diâmetro das partículas é menor que 90  $\mu\text{m}$ . O material geralmente é aplicado na forma de partícula quando se pretende reparar um defeito ósseo pequeno, pois assim o material pode ser facilmente adaptado ao formato da falha.

Desta forma, vários trabalhos têm sido desenvolvidos com o intuito de avaliar “*in vitro*” a capacidade de formação desta camada de hidroxiapatita para prever o potencial bioativo dos materiais (RESENDE, 2007; SILVA et al. 2010)

Os primeiros estudos foram realizados por Hench et al.. Eles mostraram que ocorria a formação de uma camada de HAp quando vidros que liberavam íons de cálcio e fósforo eram imersos em uma solução de água destilada tamponada com tris-hidroximetil-amino-metano e HCl a um pH de 7,25 a 37°C. Mas esta avaliação nem sempre era válida, pois quando vidros que não continham cálcio e fósforo mas apresentavam bioatividade “*in vivo*” eram imersos na mesma solução, não ocorria o crescimento da camada de HAp (PANTANO et al., 1974 e SALINAS et al., 2000 in ANDRADE E COMINGUES, 2006).

Em 1990, Kokubo e seus colaboradores desenvolveram uma nova solução com composição química e pH próximo às concentrações do plasma sanguíneo. Tal solução foi capaz de induzir mudanças estruturais na superfície dos vidros que apresentavam bioatividade e, segundo Kokubo, os resultados eram semelhantes aos apresentados “*in vivo*”. Esta solução foi denominada de Fluido Corpóreo Simulado ou

Simulated Body Fluid (SBF) e após o seu desenvolvimento foi possível diminuir a necessidade de sacrifício de cobaias (ANDRADE E COMINGUES, 2006 e KOKUBO et al., 1990).

O procedimento usado no teste de bioatividade *in vitro* consiste em imergir o material a ser testado em solução SBF por um período entre 3 h e 15 dias e verificar se ocorreu a formação de HAP na superfície do material. De acordo com o tempo necessário para aparecimento da camada de HAP é classificado o grau de bioatividade. Para identificar se ocorreu ou não a formação da camada de HAP podem ser feitas análises de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando a técnica de energia dispersiva de raios X (EDX) (ANDRADE e COMINGUES, 2006).

Os testes *in vitro* de bioatividade se tornaram muito populares a partir da década de 90 pela sua relativa simplicidade. Além da solução de Kokubo existem outras soluções desenvolvidas com a mesma finalidade, como a solução de Ringer (JUN et al., 2003) e a solução de Neuman (MARQUES, 2003) cujas concentrações das espécies químicas são mostradas na Tabela 7.1.

**Tabela 7.1 - Concentrações das espécies químicas, em mmol/L, das soluções simuladas em comparação com o plasma sanguíneo (modificada de MARQUES, 2003).**

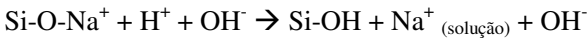
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Plasma								
sanguíneo	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5
Kokubo*	142,0	5,0	1,5	2,5	147,8	4,2	1,0	0,5
Ringer	133,5	5,0	2,6	1,0	142,2	2,4	1,14	-
Neuman	125,0	25	0,48	0,4	130,0	24,0	1,8	-

\*Tampão utilizado: tris-(hidroximetil)aminometano / ácido clorídrico

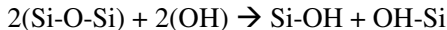
No entanto, é importante salientar que todas as soluções citadas (Tabela 7.1) simulam apenas a parte inorgânica acelular do fluido corpóreo. Componentes como proteínas, glicose, vitaminas e outros são excluídos, o que pode alterar a resposta dos testes realizados *in vivo* e *in vitro*. Outra alteração que esta solução pode apresentar é quanto à concentração de alguns íons como K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> e HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. A

concentração destes íons pode variar de acordo com o sexo, idade e nutrição dos indivíduos. Sabe-se que cada um desses íons que compõem o SBF desempenha um papel importante durante o processo de formação óssea (RESENDE, 2007, JUHASZ et al., 2008).

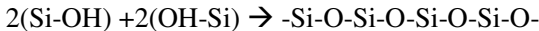
Quando um vidro do sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  entra em contato com os fluidos biológicos dá-se início a uma troca catiônica. Os íons  $\text{Na}^+$  do vidro são substituídos pelos íons  $\text{H}^+$  da solução de acordo com a reação:



Essa troca ocorre facilmente por que os íons  $\text{Na}^+$  não fazem parte da rede vítrea. Em uma segunda etapa ocorre a quebra das ligações Si-O-Si do vidro devido à ação dos íons  $\text{OH}^-$ , liberando  $\text{SiOH}^+$  e, consequentemente, ocorre a dissolução do vidro como é mostrado na reação abaixo.



Posteriormente, ocorre uma condensação e repolimerização da camada rica em  $\text{SiO}_2$  na superfície do vidro, que passa a não ter mais cátions de alcalinos conforme a seguinte reação:



A camada rica em sílica do vidro torna-se então um local preferencial para deposição dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  que tem carga positiva e irá induzir a deposição de íons  $\text{P}_2\text{O}_5^{3-}$  dando origem a uma camada de hidroxiapatita amorfa (ARENAS, 2006; PAIVA, 2005).

Inicialmente a camada de hidroxiapatita citada é amorfa e gradualmente, entre 1 a 6 semanas, ela se cristaliza e começa a incorporar compostos orgânicos como o colágeno, por exemplo (STRNAD, 1992).

É importante salientar que nem sempre os ensaios em SBF apresentam uma boa reprodutividade, pois vários fatores podem alterar os resultados do ensaio. Na verdade o grande problema deste ensaio é que muitos pesquisadores não tomam cuidados como: utilizar um recipiente plástico, com uma superfície lisa e sem ranhuras para não induzir a precipitação de HAp fornecendo um resultado falso positivo. Além disso outros autores como Vallet-Registo et al. (in BOHNER & LEMAITRE, 2009) reportaram que em uma solução estática à

precipitação da HAp pode ocorrer mais rapidamente do que em uma solução dinâmica, então a maneira como o ensaio é feito altera seu resultado. O aumento da área específica de superfície do material e uma mudança na relação material/líquido(SBF) também deve alterar as reações do material com o meio SBF e influenciar a precipitação da HAp. Se a solução não for filtrada e tiver algum contaminante insolúvel esse contaminante favorecerá a precipitação da HAp.

De acordo com BOHNER e LEMAITRE (2009) uma solução ideal para o ensaio de bioatividade deveria ser preparada com compostos que realmente simulassem o meio biológico, o preparo da solução deveria ser em atmosfera de  $\text{CO}_2$  (5%) e a solução deveria ser ultrafiltrada antes de se realizar o ensaio além de ser armazenada em local protegido da luz.

Estudos realizados por EBISAWA et al. (1990 in Oliveira 1995) e Ohura et al. (1992 in Oliveira 1995) mostram que a formação da HAp pode ser inibida pela adição de  $\text{MgO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e pode ser favorecida pela adição de  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{P}_2\text{O}_5$  e pela presença de  $\text{SiO}_2$  nos vidros. Outros autores como Ohtsuki et al. (1992) reportam que 1,7% em mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  já é o suficiente para inibir a bioatividade dos vidros, pois ela aumenta a durabilidade química do vidro diminuindo a sua dissolução. Entretanto, a quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presente no Bioverit chega a atingir uma porcentagem em mol de 18% e este material tem sido usado com sucesso no meio biológico, embora neste caso a alumina não interfira na solubilidade do vidro, pois a alumina está incorporada dentro da fase flogopita, e dessa forma não tem efeito significativo nas reações com a superfície.

De acordo com Kotani (1991) in Bohner e Lemaitre (2009) quando outros materiais bioativos são testados como, por exemplo, o TCP não ocorre a deposição de HAp sobre sua superfície mas, quando ele é implantado no corpo humano ele se liga fortemente ao tecido ósseo. O sulfato de cálcio diidratado (CSH) e o dicálcio fosfato diidratado (DCPD) quando imersos em SBF induzem a precipitação de HAp, porém, depois de implantados, não se ligam ao tecido ósseo. Walsh et al. (2003), Apelt et al. (2004) e Ohura et al. (1991) também mostram que o ensaio em SBF pode fornecer um resultado falso positivo ou falso negativo de bioatividade e outras análises devem ser feitas para caracterizar o material. Caso o ensaio em SBF seja escolhido para caracterizar a bioatividade de materiais, deve-se seguir os cuidados aqui já citados.

## 7.2 – Análise de citotoxicidade

De acordo com o Órgão Internacional de Padronização (*International Standard Organization*), ISO 10993, o ensaio de citotoxicidade “*in vitro*” é o primeiro teste para avaliar a biocompatibilidade de um material que será aplicado no meio biológico. Só depois de comprovada a não toxicidade do material é que será possível dar continuidade aos estudos de biocompatibilidade realizando ensaios em animais de laboratório (ROGERO et al., 2003).

Os ensaios de citotoxicidade realizados “*in vitro*” apresentam grandes vantagens em relação aos ensaios “*in vivo*” e têm como objetivo detectar se o material é capaz de produzir efeitos letais ao sistema biológico a nível celular. Dentre as vantagens do ensaio podemos citar a redução do tempo de ensaio, a redução no número de variáveis experimentais, já que nos ensaios “*in vivo*” animais de uma mesma espécie podem apresentar respostas diferentes devido à predisposição genética do organismo e à resistência individual. Outra vantagem é que os dados significativos são obtidos mais facilmente (VIDAL, 2007; ROGERO et al., 2003). A desvantagem do ensaio “*in vitro*” é que é necessário realizar os ensaios em um ambiente completamente estéril e asséptico o que acaba elevando o custo do ensaio (FRESHNEY, 1990).

Os primeiros pesquisadores que utilizaram ensaios “*in vitro*” para caracterizar a citotoxicidade de materiais foram Kawara e Grant em 1955. Em 1959, Bergman, introduziu o método da contagem celular para analisar ensaios de citotoxicidade. Em 1973, Spangberg, desenvolveu um método que utilizava cromo radioativo para fazer a avaliação quantitativa do dano celular. Em 1983, Mosmann, começou a usar o sal de tetrazólio (MTT) para fazer a avaliação quantitativa colorimétrica da sobrevivência e proliferação das células. Neste caso as leituras eram feitas com o leitor de Elisa que é um tipo de espectrofotômetro (VIDAL, 2007).

Só em 1992, a Food and Drug Administration (FDA) emitiu um documento no qual os protocolos relacionados aos testes de citotoxicidade foram padronizados pela International Standard Organization (ISO). Esse documento descreve todo o procedimento para a realização dos testes “*in vitro*” de citotoxicidade de biomateriais. Esses testes consistem em verificar quais as alterações celulares que ocorrem após colocar o material direta ou indiretamente em contato com uma cultura de células (ROGERO et al., 2003).



Neste trabalho, os ensaios de citotoxicidade foram realizados em meio de cultura de células com incorporação de vermelho neutro obedecendo às normas 10993. Para realizar os ensaios, os extratos dos materiais a serem testados foram colocados em contato com uma cultura de células, em microplacas para cultura celular, de 96 poços, utilizando o método de incorporação do corante vital vermelho neutro.

Quando o corante vital vermelho neutro é captado pelas células, ele atravessa a membrana celular fixando-se na matriz lisosomal, corando as células. Quando o material testado é nocivo às células, as mesmas entram em processo de necrose ocorrendo o rompimento da sua membrana e consequentemente a liberação do corante. O resultado da análise de citotoxicidade é interpretado a partir de uma análise quantitativa do teor do corante vital vermelho neutro na solução ou através de medidas do diâmetro do halo de inibição, uma região que aparece ao redor do material que apresenta células descoradas (CIAPETTI et al., 1996 in VIDAL, 2007).

Não é possível usar qualquer tipo de célula para realizar o ensaio. Além disso, as células retiradas de culturas de tecidos normalmente passam por cerca de 50 ciclos e depois disso elas começam a envelhecer e sofrem apoptose (morte programada), mesmo que o material nutritivo seja adequadamente renovado. Então, para realizar os testes de citotoxicidade a ISO 10993-5 recomenda o uso de “linhagens de células” que são culturas de células modificadas, que proliferam continuamente por indução química, irradiação ou outros agentes, isto é, são células imortalizadas. A ISO 10993 recomenda algumas linhagens celulares permanentes da “American Type Culture Collection” (ATCC): L-929, Balb/c 3T3, MRC-5, WI-38, Vero, BHK-21 e V-79 (KETTERING e TORABINEJAD, 1984 in VIDAL, 2007, TAKAMORI, 2004). Neste trabalho, optou-se pela linhagem celular L-929 que é uma linhagem de fibroblastos obtida do tecido subcutâneo de camundongos.

De acordo com Uo et al. (1998), a citotoxicidade dos vidros está relacionada à taxa de dissolução dos vidros. Se o material for muito solúvel ele pode liberar íons que lesam as células, o que torna o material citotóxico. Mas não é só a citotoxicidade que é afetada pela solubilidade do material. Se o material for muito solúvel ele pode degradar antes que ocorra qualquer tipo de interação com o tecido que ele deveria substituir. A solubilidade do vidro pode ser ajustada modificando as proporções dos modificadores de retículo. A incorporação de íons metálicos com um grande raio iônico e uma baixa carga elétrica

aumentam a solubilidade do vidro e podem aumentar a toxicidade do material. Da mesma maneira a incorporação de íons com pequeno raio iônico e carga elétrica elevada conduzem a uma diminuição da velocidade de dissolução do vidro e a uma provável diminuição da toxicidade do vidro.

Wallace et al. (1999) estudaram o efeito do aumento da concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$  na citotoxicidade de biovidros do sistema  $\text{Si}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$  e concluíram que os vidros que continham até 13,5% em massa de  $\text{Na}_2\text{O}$  eram bioativos enquanto os vidros que continham mais do que 13,5% em massa de  $\text{Na}_2\text{O}$  eram citotóxicos. Sabe-se que isso nem sempre ocorre já que um dos vidros bioativos mais utilizado é o Bioglass<sup>®</sup> desenvolvido por Hench, que apresenta 24,5% de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

A toxicidade do material com maior percentual de  $\text{Na}_2\text{O}$  é explicada em termos do aumento do valor de pH resultante das reações de troca iônica. Com uma maior concentração de  $\text{Na}^+$  no vidro, uma maior concentração de  $\text{H}^+$  é consumida da solução o que torna o pH cada vez mais básico, e a basicidade excessiva pode lesionar as células (WALLACE et al., 1999).

Tanto nos ensaios em SBF quanto nos ensaios de citotoxicidade foi dado ênfase ao vidro E, mas também foi realizado uma análise da toxicidade do vidro D para que se pudesse comparar o efeito do teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  na citotoxicidade do vidro.

## **7.3 - Materiais e métodos**

### **7.3.1 – Preparação do SBF**

O fluido corpóreo simulado (SBF) foi preparado dissolvendo os reagentes em água deionizada na ordem em que são mostrados na Tabela 7.2, de acordo com a metodologia descrita na norma ISO FDIS 23317, 2005.

**Tabela 7.2 - Composição química do SBF (FINISE, 2001).**

Ordem	Reagentes	Quantidades (g/L)
1	NaCl	6,547
2	NaHCO <sub>3</sub>	2,268
3	KCl	0,373
4	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,178
5	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,305
6	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,368
7	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,071
8	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	6,057

Após todos os reagentes serem dissolvidos, foi feito um ajuste no pH, para que se atingisse o valor 7,25 adicionando HCl 0,1 mol/L e tris-hidroximetilaminometano 0,05 mol/L (FINISIE et al., 2001). A solução foi então filtrada utilizando um papel filtro capaz de reter partículas de até 0,25 µm.

### 7.3.2 – Análise de Bioatividade

Para verificar se as vitrocerâmicas celulares eram bioativas foram selecionadas quatro amostras das vitrocerâmicas preparadas com os vidros D, E, F e G a 1000°C por espumação direta e quatro amostras das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro E pelo método da réplica a 665°C. Estas amostras na forma de cilindro foram colocadas em frascos de polipropileno com 10 mL de SBF. Todos os frascos contendo o SBF e as amostras foram mantidos em uma estufa a 37 °C simulando a temperatura do corpo humano. Transcorridos 15 dias, as amostras preparadas com os vidros D, E, F e G pelo método de espumação direta foram filtradas e foram submetidas à análise de MEV e EDX. As amostras das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro E pelo método da réplica foram analisadas por MEV e EDX após ficarem imersas durante 7, 14, 21 e 28 dias em SBF.

### 7.3.3 – Ensaio de Citotoxicidade

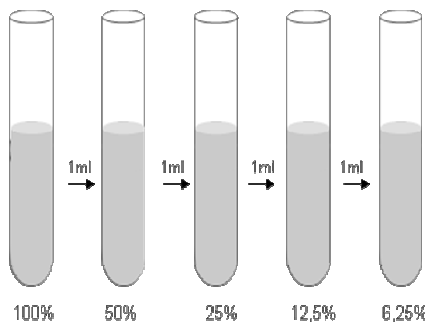
Os testes de avaliação biológica “in vitro” foram realizados no Laboratório de Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e

Nucleares – IPEN, sob a supervisão da Profa. Sizue Ota Rogero, de acordo com os procedimentos citados na norma ISO 10993-5.

Para a realização do ensaio foi utilizada a linhagem celular NCTC Clone 929 (fibroblastos de camundongo). Essa linhagem é recomendada pela American Type Culture Collection (ATCC, Rockville, MD, EUA) desde 1961. A linhagem foi cultivada em meio mínimo de Eagle (MEM) suplementado com 10% de soro fetal bovino (SFB) da Laborclin, 0,1 mM de aminoácidos não essenciais e 1 mM de piruvato de sódio, e foi mantida a 37 °C.

Um volume de 0,2 mL da linhagem celular NCTC Clone 929, com uma concentração de  $5,0 \times 10^5$  células/ml foi distribuído em cada poço de uma microplaca com 96 orifícios. Essa microplaca foi incubada por 24h, a 37°C em uma estufa (modelo CB150, marca Binder) úmida com 5% de CO<sub>2</sub> para formação da monocamada celular.

Paralelamente, foram preparados extratos com o pó do vidro E, com o pó da vitrocerâmica celular preparada pelo método da réplica com o vidro E e com os cilindros da vitrocerâmica celular preparada com o vidro E. Os extratos foram preparados adicionando 1 mL de MEM-uso para cada 1cm<sup>2</sup> de área superficial. Depois de preparados os extratos foram preparadas 5 diluições seriadas: 100, 50, 25, 12,5 e 6,25 % do extrato, utilizando 1 mL de MEM-uso em cada frasco, conforme é mostrado na Figura 7.1. O MEM-uso é constituído por meio mínimo Eagle (MEM) suplementado com 10% de soro fetal bovino (SFB), 0,1 mM de aminoácidos não essenciais e 1,0 mM de piruvato de sódio.



**Figura 7.1 - Diluição seriada 1:2 dos extratos.**

O meio de cultura da microplaca foi então substituído pelas diluições seriadas dos extratos das amostras e dos respectivos controles,

em triplicatas. Como controle positivo foi utilizado uma solução de fenol 2% em PBS diluído 1/10 com MEM-uso. O PBS é uma solução tampão de fosfato com pH 7,4 contendo em cada 1 litro de solução 8 g de NaCl, 0,2 g de KCl, 1,15 g de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> e 0,2 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Como controle negativo foi utilizado uma solução de 0,5 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 5 mL de MEM-uso que foi armazenada em estufa durante 48 h a 37°C.

A microplaca foi novamente incubada a 37°C. Após 24 h o extrato foi substituído por uma solução de vermelho neutro. A solução de vermelho neutro foi preparada fazendo-se a diluição na proporção 1:100 de uma solução aquosa de vermelho neutro com concentração de 5g/L com MEM-uso.

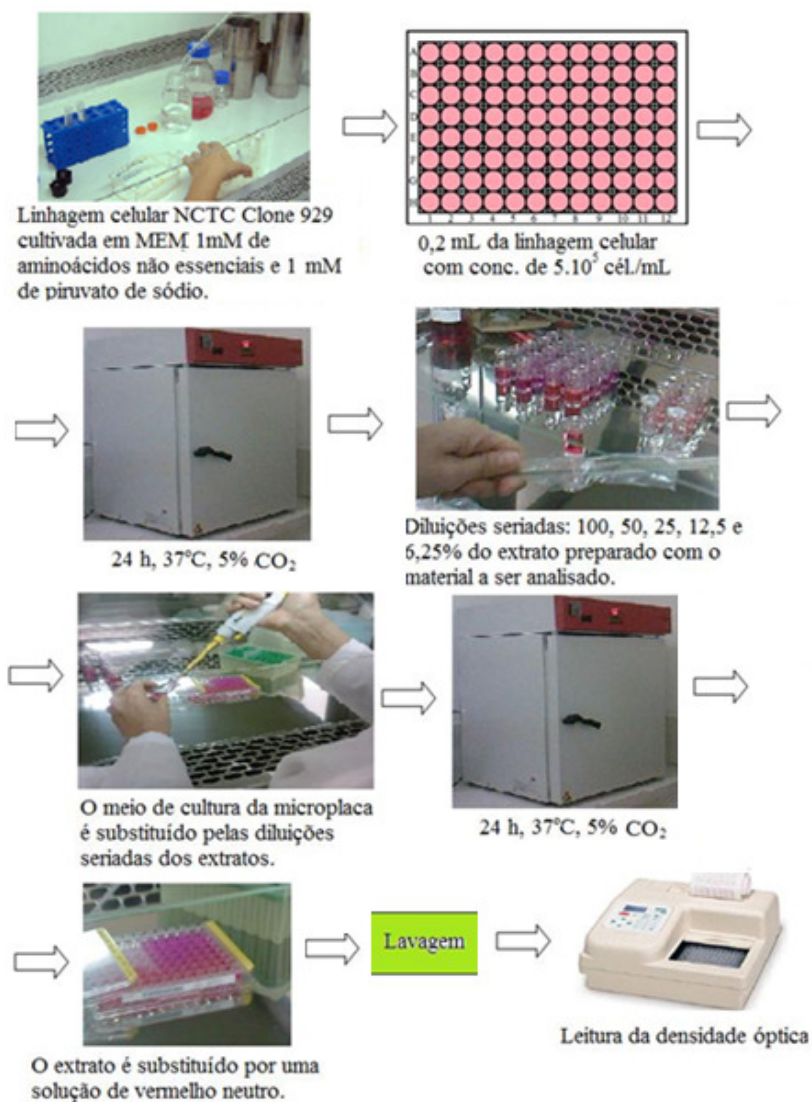
Após 3 h foi verificada a incorporação do vermelho neutro pelas células vivas, incubadas a 37°C. O meio foi removido e as células foram lavadas com PBS, seguida de outra lavagem com uma solução de CaCl<sub>2</sub> em formaldeído (1% de CaCl<sub>2</sub> em formaldeído 0,5%). Após descarte, cada poço recebeu 0,2 ml da solução de ácido acético em etanol (1% ácido acético em etanol 50%). A placa, após ser agitada por 10 min foi levada para leitura de densidade óptica em um leitor ELISA (leitora automática de microplacas modelo RC Sunrise da Tecan) em 540 nm. A Figura 7.2 ilustra, de forma simplificada, o procedimento adotado para realização do ensaio de citotoxicidade, e a Figura 7.3 mostra como as amostras foram distribuídas na microplaca. É possível fazer a análise de 4 amostras por procedimento (ROGERO et al., 2003).

A viabilidade celular foi determinada pela relação (7.1):

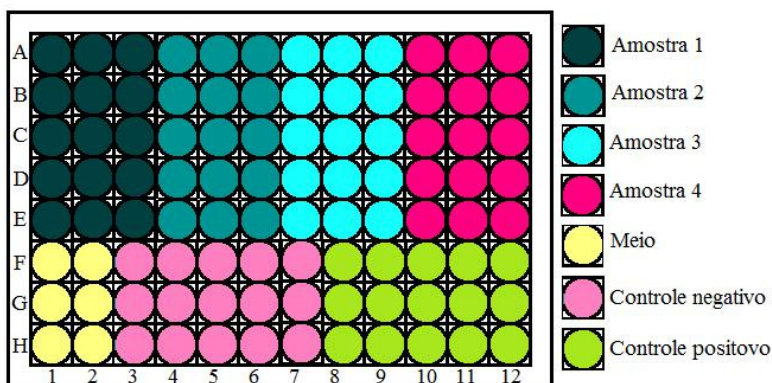
$$VC(\%) = \left( \frac{DO_{amostra}}{DO_{controle}} \right) \times 100 \quad (7.1)$$

onde: VC = viabilidade celular (%); DO<sub>amostra</sub> = densidade óptica da amostra; DO<sub>controle</sub> = densidade óptica do controle de células totais.

O Índice de Citotoxicidade, IC<sub>50</sub>, que representa a concentração do extrato que induz 50% de lise ou morte celular e, como consequência a inibição de incorporação do vermelho neutro, foi determinado graficamente (ROGERO et al., 2003).



**Figura 7.2 - Esquema resumido do procedimento do ensaio de citotoxicidade.**

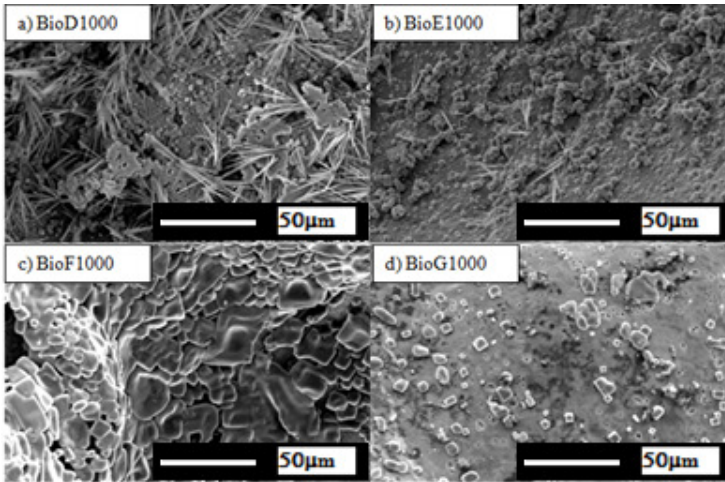


**Figura 7.3 - Esquema de aplicação das amostras na microplaca com 96 poços.**

## 7.4 - Resultados e discussão

### 7.4.1 – Análise de bioatividade

Como todas as vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro D e  $\text{CaCO}_3$  tratadas termicamente a 800, 900 e 1000°C por 1h apresentavam a mesma composição de acordo com as análises de DRX, assim como todas as vitrocerâmicas celulares preparadas com os vidros E, F e G, optou-se por fazer os testes em SBF somente das vitrocerâmicas celulares preparadas com os vidros D, E, F e G a 1000°C por 1 h. As micrografias das amostras das vitrocerâmicas celulares preparadas com os vidros D, E, F e F e  $\text{CaCO}_3$ , obtidas por MEV após 15 dias de imersão em SBF, são mostras na Figura 7.4 a, b, c e d, respectivamente.



**Figura 7.4 - Micrografias (MEV) das vitrocerâmicas celulares preparadas com o vidro a) D, b) E, c) F e d) G pelo método de espumação direta e tratamento térmico a 1000°C por 1 h, imersos em SFB durante 15 dias.**

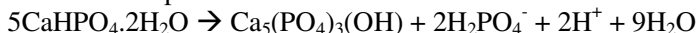
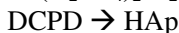
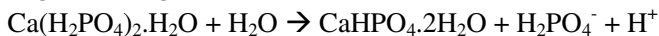
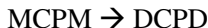
Na superfície das vitrocerâmicas celulares preparadas com os vidros D e E (Figuras 7.4 a e b), é evidente a presença de estruturas na forma de glóbulos que se assemelham à morfologia típica de couve-flor da hidroxiapatita. Para verificar se estes glóbulos eram mesmo constituídos por HAp foi feita uma micro-análise química (pontual) semi-quantitativa, utilizando EDX acoplado à MEV. As análises de EDX confirmaram que a fase formada sobre a superfície das espumas é a HAp, pois estes glóbulos apresentaram uma relação molar de Ca/P igual a 1,66. Esse valor é muito próximo da razão molar Ca/P da HAp estequiométrica que é de 1.67.

A camada formada sobre a superfície da vitrocerâmica celular feita com o vidro F, não apresenta estruturas na forma de glóbulos que são características da HAp, mas apresenta uma razão Ca/P de 1,3. Esse valor é próximo da razão Ca/P do fosfato octacálcico ( $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), OCP, que é de 1,33 e próximo da razão Ca/P do fosfato de cálcio amorfo carbonatado, ACP, que é de 1,35. O OCP é uma fase intermediária do ACP, que também é chamado de hidroxiapatita deficiente em cálcio. O OCP se converte a ACP e posteriormente em HAp (APARECIDA et al., 2007). É possível que na



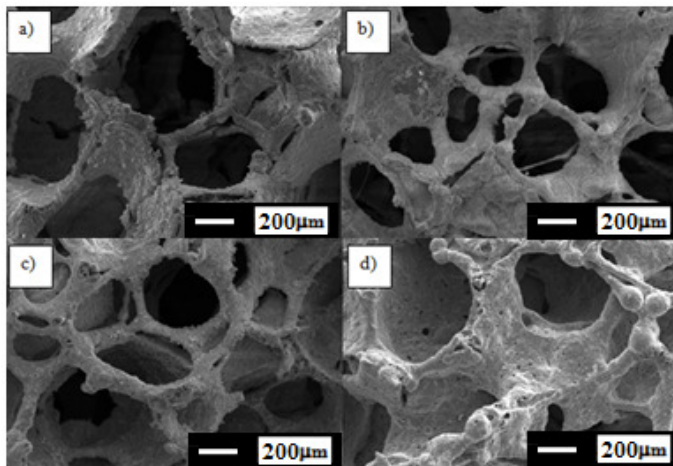
superfície desse material esteja presente somente o OCP, somente o ACP ou uma mistura de OCP e ACP.

Os cristais formados sobre a superfície do vidro G apresentam uma razão Ca/P igual a 0,6 que é próxima da razão Ca/P do dihidrogenofosfato de cálcio monoidratado ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (MCPM) e do metáfospato de cálcio ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) ( $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ) (CMP) que apresenta uma razão Ca/P igual a 0,5. Estes dois tipos de fosfatos são precursores da HAp conforme é mostrado nas reações abaixo (SANTOS, 2002):



A partir da caracterização do material em SBF pode-se afirmar, de acordo com Kokubo, que as vitrocerâmicas celulares preparadas por espumação direta são constituídas por um material bioativo, ou seja, que são capazes de promover a ligação entre o material e o tecido ósseo a partir da formação de uma camada de hidroxiapatita biologicamente ativa na interface material/osso.

As micrografias da Figura 7.5 são resultantes da análise por MEV da vitrocerâmica celular preparada com o vidro E pelo método da réplica imersa em SBF durante 7, 14, 21 e 28 dias.



**Figura 7.5 - Micrografias (MEV) da vitrocerâmica preparada com o vidro E pelo método da réplica imersa em SBF durante a) 7 dias, b) 14 dias, c) 21 dias e d) 28 dias.**

Aparentemente a vitrocerâmica celular que ficou imersa durante 28 dias em SBF apresenta uma estrutura mais fechada que pode ser resultante de uma maior precipitação de HAp na superfície do material. Mas, não é possível fazer esta afirmação, pois as vitrocerâmicas celulares preparadas não são idênticas umas às outras. Existem regiões que podem apresentar paredes mais espessas devido a uma maior aglomeração da suspensão cerâmica. Não é possível deixar uma vitrocerâmica celular imersa em SBF durante 7 dias, fazer análise de MEV desta vitrocerâmica e depois deixar essa mesma espuma imersa em SBF durante mais 7 dias pois o recobrimento com ouro para realização da análise em MEV altera o resultado do ensaio.

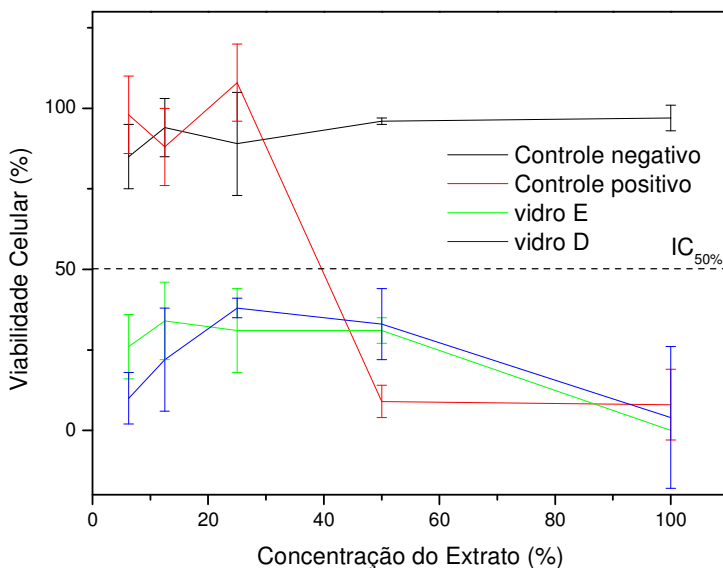
O EDX da superfície da vitrocerâmica celular identificou a presença de um material com razão Ca/P de 1,66 que provavelmente é decorrente da formação de HAp na superfície do material, ou seja, de acordo com Kokubo, a espuma preparada com o vidro E pelo método da réplica também é considerada bioativa.

#### **7.4.2 – Ensaio de Citotoxicidade**

Optou-se por fazer o ensaio de citotoxicidade do vidro D, do vidro E, e da vitrocerâmica celular preparada pelo método da réplica com o vidro E. Foi feita análise de citotoxicidade dos vidros D e E para avaliar a influência da concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$  na citotoxicidade do vidro. A vitrocerâmica celular preparada pelo método da réplica com o vidro E foi escolhida, pois apresentava a estrutura mais adequada para ser aplicada no meio biológico como substituto do tecido ósseo. Para avaliação citotóxica dos materiais citados foram calculadas as porcentagens de viabilidade celular (sobrevivência das células) em cada diluição do extrato com as medidas de densidade óptica obtidas, em relação a células de controle do ensaio, consideradas como 100%.

A Figura 7.6 mostra as curvas de viabilidade celular resultantes da projeção da porcentagem de sobrevida em função da diluição do extrato, onde pode ser obtido o índice de citotoxicidade ( $\text{IC}_{50}$ ) dos materiais. O  $\text{IC}_{50}$  indica a concentração do extrato que mata ou lesa 50% das células no ensaio. O controle negativo, alumina, mostrou a curva de viabilidade celular acima da linha do  $\text{IC}_{50}$ , demonstrando não-citotoxicidade. O controle positivo, látex de borracha natural, comprovadamente tóxico, apresentou  $\text{IC}_{50}$  de 40, ou seja, o extrato desta amostra na concentração de 40% lesou metade da população celular no

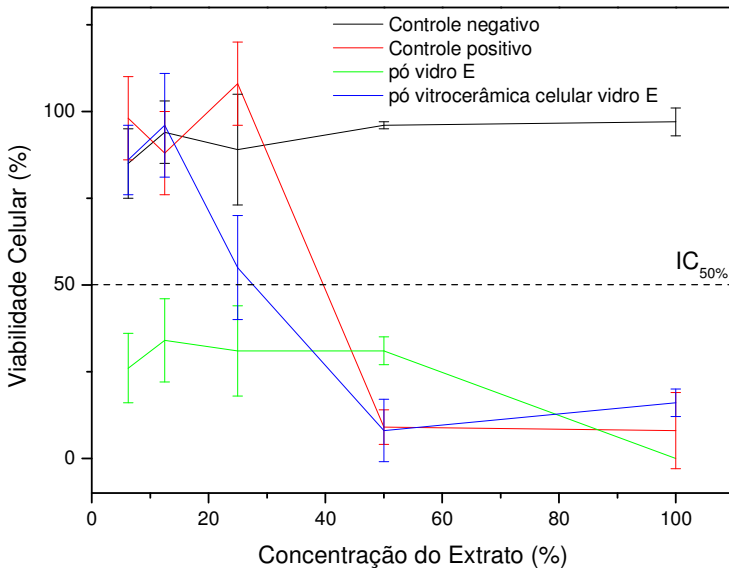
ensaio, portanto, demonstrou citotoxicidade. A Figura 7.6 também mostra a curva de viabilidade celular do pó do vidro D e do pó do vidro E. Tanto o vidro D como o vidro E mostram-se citotóxicos. Não é possível afirmar se a concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$  afetou a toxicidade do vidro, pois o valor da viabilidade celular do vidro E está dentro dos valores do desvio padrão da viabilidade celular do vidro D para todas as concentrações. Seria necessário realizar mais ensaios e utilizar outros métodos de ensaio para verificar se a citotoxicidade dos vidros D e E são mesmo diferentes.



**Figura 7.6 - Curvas de viabilidade celular do ensaio de citotoxicidade das amostras do pó do vidro D e do pó do vidro E.**

A curva de viabilidade celular das amostras do vidro E e da vitrocerâmica celular preparada pelo método da réplica com o vidro E a 665°C são mostradas no gráfico da Figura 7.7. As duas amostras foram previamente moídas (tamanho de partícula de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ ) para a realização do ensaio de citotoxicidade. As duas amostras apresentaram comportamentos citotóxicos. A curva de viabilidade celular do vidro E está abaixo da linha do índice de citotoxicidade  $\text{IC}_{50}$ , indicando ser realmente tóxica. A vitrocerâmica celular preparada com o

vidro E a 660°C apresentou  $IC_{50}$  igual a 28, ou seja, o extrato desta amostra na concentração de 28% lesou metade da população celular no ensaio, portanto demonstrou citotoxicidade.

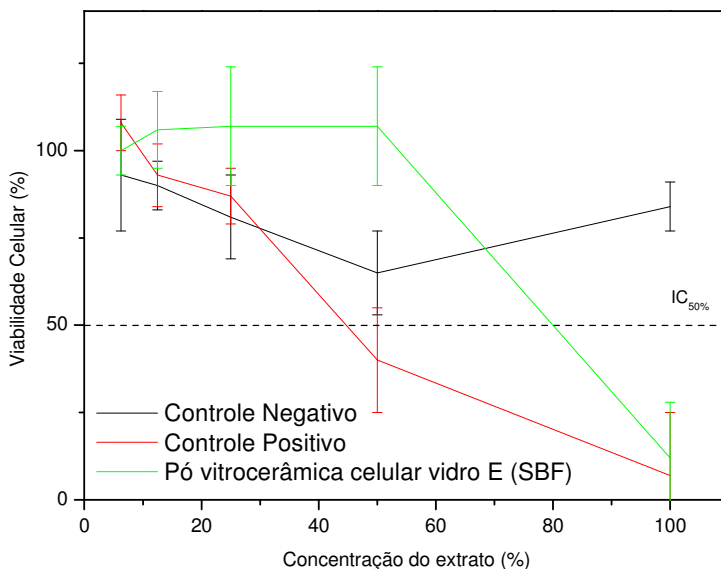


**Figura 7.7 - Curvas de viabilidade celular do ensaio de citotoxicidade das amostras do vidro E e da vitrocerâmica celular preparada com o vidro E a 660°C.**

Quando imersa em SBF a vitrocerâmica celular preparada pelo método da réplica com o vidro E apresentou comportamento bioativo, pois ocorreu a deposição de HAp na superfície celular. Então foi feito o ensaio de citotoxicidade desta vitrocerâmica celular depois de imersa em SBF durante 28 dias a fim de verificar se o material depois de recoberto com HAp deixava ou não de ser citotóxico. No entanto, novamente, a vitrocerâmica celular apresentou comportamento citotóxico.

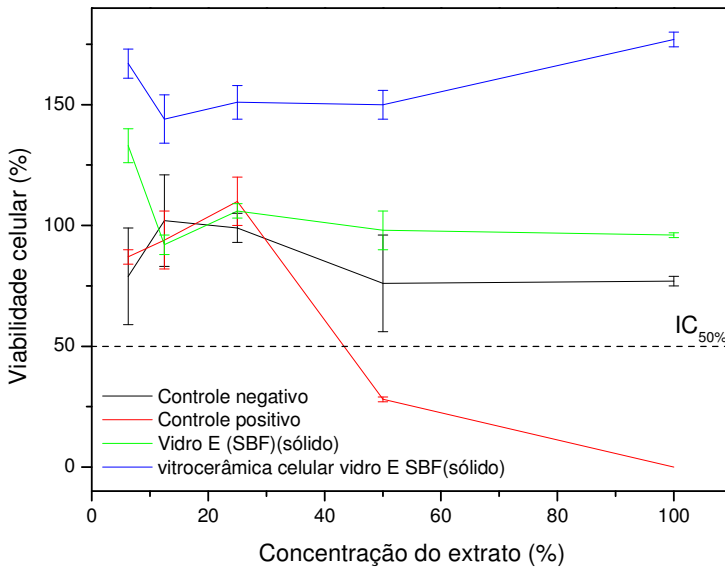
A curva de viabilidade celular da vitrocerâmica celular depois de imersa em SBF durante 28 dias é mostrada na Figura 7.8. Esta curva está abaixo da linha do índice de citotoxicidade  $IC_{50}$ , indicando que o material é realmente tóxico. O pó da vitrocerâmica celular preparada com o vidro E mesmo imersa em SBF durante 28 dias apresentou  $IC_{50}$  de cerca de 80, ou seja, o extrato desta amostra na concentração de 80%

lesou metade da população celular no ensaio sendo, portanto citotóxica. Nesse mesmo ensaio o controle positivo, látex de borracha natural, comprovadamente tóxico, apresentou  $IC_{50}$  de 45. O controle negativo, alumina, mostrou a curva de viabilidade celular acima da linha do  $IC_{50}$ , demonstrando não citotoxicidade.



**Figura 7.8 - Ensaio de citotoxicidade da vitrocerâmica celular preparada com o vidro E pelo método da réplica.**

Sabe-se que o tamanho de partícula pode afetar a reatividade do material devido ao aumento da área específica de superfície. Dessa forma foi feito um novo ensaio de citotoxicidade com o vidro E e com a vitrocerâmica celular preparada com o vidro E na forma de cilindro, com 10 mm de altura e 5 mm de diâmetro depois de imerso em SBF durante 28 dias. Os resultados do ensaio de citotoxicidade são mostrados na Figura 7.9.



**Figura 7.9 - Ensaio de citotoxicidade do vidro E na forma de cilindro depois de imerso em SBF e da vitrocerâmica celular preparada com o vidro E pelo método da réplica na forma de cilindro depois de imersa em SBF.**

De acordo com a curva de viabilidade celular resultante do ensaio de citotoxicidade (Figura 7.9), tanto o vidro E como a vitrocerâmica celular preparada pelo método da réplica com o vidro E, na forma de cilindro, mostraram um comportamento não citotóxico o que indica que a área específica de superfície do material afeta o resultado do ensaio de citotoxicidade.

Como neste trabalho foi sugerida a aplicação do material na forma de vitrocerâmica celular e desta forma o material não apresenta comportamento citotóxico, sugere-se o prosseguimento dos demais ensaios “*in vitro*” ou “*in vivo*” para comprovar a viabilidade de aplicação destes materiais como implante substituto do tecido ósseo.

De acordo com Hensten-Pettersen (2007) e Jorge et al. (2004) os ensaios de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro podem apresentar alguns desvios pois quando os testes de citotoxicidade são realizados utilizando extratos obtidos a partir do contato entre as amostras e o meio de cultura, alguns fatores podem

influenciar os resultados, como o tempo e a temperatura de extração e a relação entre o volume do meio e a superfície do corpo-de-prova. Além disso, as normas da *International Standard* 10993-5 indicam que é possível utilizar, como meio para o preparo do extrato, água destilada, solução salina ou meio de cultura com ou sem soro, incluindo também que a quantidade do material pode ser expressa em massa ou volume. Na verdade somente o preparo dos controles positivos e negativos são bem definidos. A norma também sugere que o extrato seja preparado a 37°C e que o tempo de extração seja menor que 24 h, ou seja, o tempo de extração pode ser entre 1 e 23 h. Todos estes fatores podem alterar o resultado do ensaio. Muitos pesquisadores quando fazem o ensaio utilizam o material na forma de cilindros. Dessa forma, a área de superfície específica do material é menor o que pode contribuir com a liberação de uma menor quantidade de compostos para o meio e pode indicar que o material é não citotóxico.

Ignatius et al. (2001) e Marques et al. (2002) reportam que o processamento ao qual o material foi submetido também pode afetar a sua toxicidade pois pode ocorrer a deposição de algum fragmento diferente do material que pode ser facilmente solubilizado durante a obtenção do extrato, que pode causar um aumento da citotoxicidade do material. Para evitar este tipo de erro, neste trabalho, todas as análises foram feitas em triplicata.

É preciso ainda ressaltar que efeitos tóxicos “*in vitro*” não significam, necessariamente, toxicidade “*in vivo*”. No sistema “*in vitro*”, as células estão expostas diretamente ao agente agressor ou a seus produtos e o meio não se renova por cerca de 2 a 3 dias, concentrando possíveis componentes tóxicos. No sistema “*in vivo*”, a homeostase proporcionada pelos fluidos pode agir protegendo o organismo, removendo a toxina do sítio de implantação, se o fator em questão for solúvel. Além disso, deve-se lembrar que os estudos de citotoxicidade em cultura de células não podem ser os únicos determinantes na avaliação da biocompatibilidade “*in vitro*” de um material. Outros estudos como, por exemplo, o de interação célula-material, também são muito importantes para avaliar a adesão e a proliferação das células sobre o material. Esses fatores também estão relacionados à citocompatibilidade do material (TAKAMORI, 2004).

Alguns pesquisadores, Ducheyne et al. (1997) e El-Ghannam et al. (1995) (WALLACE, 1999), sugerem que o material a ser analisado seja lavado antes de ser colocado em um meio biológico para que o efeito provocado no meio biológico, devido à variação do pH seja

minimizado. Para verificar esse efeito o pó do vidro E foi imerso em 100 mL de água e foi feita a medida do pH. O valor do pH foi de 12,18. Em seguida o mesmo pó do vidro E foi lavado com 5 L de água destilada e o pH passou de 12,18 para 10,08. Depois de lavado, o mesmo vidro permaneceu imerso em água destilada por uma semana e novamente foi lavado com 1 L de água destilada. O pH permaneceu constante (10,08) indicando que uma pré-lavagem do material poderia ser uma opção para diminuir a citotoxicidade do material.

## 7.5 – Conclusões

De acordo com os trabalhos de Kokubo, pode-se considerar que os vidros D, E, F e G e a vitrocerâmica celular preparada com o vidro E, pelo método da réplica são materiais bioativos, pois quando imersos em solução SBF ocorreu a deposição de HAp sobre a superfície do material. No entanto, como vários fatores podem afetar este tipo de ensaio sugere-se a utilização de diferentes métodos para a obtenção de informações mais completas sobre a bioatividade do material testado.

Quando foram feitos os ensaios de citotoxicidade dos materiais (na forma de pós), os materiais mostraram-se citotóxicos. Por outro lado, quando os ensaios foram realizados em materiais monolíticos (cilindros) não houve indicação de citotoxicidade evidenciando que a área superficial tem uma grande influência no comportamento do material. Devem ser feitas novas pesquisas para avaliar qual a forma mais adequada para avaliar o material a ser testado. Também devem ser feitos novos estudos quanto ao tempo de extração, pois esta variável também pode estar relacionada com o aumento da citotoxicidade do material.

O ensaio de citotoxicidade da vitrocerâmica celular, obtida pelo método da réplica com o vidro E, indicou um comportamento não citotóxico, ou seja, este material apresenta grande tendência a ser um material biocompatível. Esse resultado é muito importante já que materiais com essas características podem encontrar aplicação no meio biológico.



## 7.6 – Referências

ANDERSSON, O.H.; KARLSSON, K.H.; KAGASNIEMI, K.; YLI-URPO, A. Models for physical properties and bioactivity of phosphate opal glasses. **Glastechnische Berichte**, v. 61, n. 10, p. 300–305, 1988.

ANDRADE, A. L., DOMINGUES, R. Z. Cerâmicas Bioativas. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 100-104, 2006.

ANDRADE, L. A.; DOMINGUES, R. Z. Cerâmicas Bioativas: Estado da arte. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p.100-104, 2006.

APARECIDA, A. H.; FOOK, M. V. L.; SANTOS M. L.; GUASTALDI, A. C. Influência dos íons  $K^+$  e  $Mg^{2+}$  na obtenção de apatitas biomiméticas. **Eclética Química**, Araraquara, v.30, n.4, p. 13-18, 2005.

APARECIDA, A. H.; FOOK, M. V. L.; SANTOS M. L.; GUASTALDI, A. C. Estudo da Influência dos íons  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $CO_3^{2-}$  na Cristalização Biomimética de Fosfato de Cálcio Amorfo (ACP) e Conversão a Fosfato octacálcico (OCP). **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 892 – 896, 2007.

APELT, D.; THEISS, F.; EL-WARRAK, A. O.; ZLINSZKY, K.; BETTSCHART-WOLFISBERGER, R.; BOHNER, M. et al. In vivo behavior of three different injectable hydraulic calcium phosphate cements. **Biomaterials**, v.25, n. 7-8, p. 1439–1451, 2004.

ARENAS, I. B.; SCHATTNER, C.; VÁSQUEZ, M. Bioactivity and mechanical properties of  $Na_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$ - $P_2O_5$  modified glasses. **Ceramics International**, v.32, n. 5, p. 515–520, 2006.

BAINO, F.; VERNE, E.; VITALE-BROVARONE, C. Feasibility, tailoring and properties of polyurethane/bioactive glass composite scaffolds for tissue engineering. **Journal Material Science Materials Medicine** DOI 10.1007/s10856-009-3787-0, v. 20, n. 11, novembro, p. 2189-2195, 2009.

BOHNER, M.; LEMAITRE, J. Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution? **Biomaterials**, v.30, n. 2, p. 2175–2179, abril, 2009.

CANNILLO, V.; PIERLI, F.; RONCHETTI, I.; SILIGARDI, C.; ZAFFE, D. Chemical durability and microstructural analysis of glasses soaked in water and in biological fluids, **Ceramics International**, v. 35, n. 7, p. 2853-2869, September, 2009.

DUCHEYNE, P.; EL-GHANNAM, A.; SHAPIRO, I. US Patente n. 5 676 720 (1997)

EBISAWA, Y.; KOKUBO, T.; OHURA, K.; YAMAMURO, T. Bioactivity of CaOSiO<sub>2</sub> based glasses: in vitro evaluation. **Journal Materials Science Materials in Medicine**, v.1, n. 4, p. 239 - 244, November, 1990.

EL-GHANNAM, A.; DUCHEYNE, P.; SHAPIRO, I. Bioactive material template for in vitro synthesis of bone. **Journal Biomedical Materials Research**, v. 29, n. 3, p. 359-370, 1995.

FRESHNEY, R. I. **Biology of the cultured cell. A manual of basic technique**. 2a ed New York: Wisley-Liss, p. 347, 1990.

FROUM, S. J.; WEINBERG, M. A.; TARNOW, D. Comparison of bioactive glass synthetic bone graft particles and open debridement in the treatment of human periodontal defects. A clinical study. **Journal of Periodontology**, v. 69, n. 6, p. 698-709, 1998.

FURLONG, J.; OSBORN, J. F. Fixation of Hip Prostheses by Hydroxyapatite Ceramic Coatings. **Journal of Bone and Joint Surgery**, v. 73-B, n. 5, p. 741-745, 1991.

GARNETT J, DIEPPE P. The effects of serum and human albumin on calcium hydroxyapatite crystal growth. **Biochem J.**, v. 266, n. 3, p. 863–868, 1990. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1131218/>. Acesso em: 05 maio 2008.

GROSS, U. M.; STRUNZ, V. The anchoring of glass ceramics of different solubility in the femur of the rat. **Journal Biomedical Materials Research**, v. 14, n. 5, p. 607-618, 1980. Disponível em: <http://www3.interscience.wiley.com/journal/109613034/issue>. Acesso em: 10 maio 2009.

GROTH, T.; FALCK, P.; MIETHKE, R-R. Cytotoxicity of Biomaterials – Basic mechanisms and in vitro test methods: a review. **ATLA**, v. 23, n.6, p. 790-799, 1995.

GUTIERRES,M.; LOPES, M. A.; HUSSAIN, N. S.; CABRAL, A. T.; ALMEIDA, L.; SANTOS, J. D. Substitutos Ósseos: Conceitos Gerais e Estado Atual, **Arquivos de Medicina**, v. 19, n. 4, p. 153-162, 2006.

HENSTEN-PETTERSEN A. Comparison of the methods available for assessing cytotoxicity. **International Endodontic Journal**, v.21, n. 2, p. 89 – 99, 2007.

IGNNATIUS, A. A.; SCHMIDT, C.; KASPAR, D.; CLAES, L.E. In vitro biocompatibility of resorbable experimental glass ceramics for bone substitutes. **Journal Biomedicine Material Research**, v. 55, n. 3, p. 285 – 294, 2001.

ISO document 10993-5, 1992 Biological evaluation of medical devices, Part 5, Tests for cytotoxicity: in vitro methods.

ISO FDIS 23317, 2005 Implants for surgery - In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials.

JORGE, J. H.; GIAMPAOLO, E. T.; PAVARIN, A. C. Citotoxicidade dos Materiais Dentários. Revisão de Literatura, **Revista de Otontologia da UNESP**, v. 33, n. 2, p. 65 - 68, 2004.

JUHASZ, J. A.; BEST, S. M.; AUFFRET, A. D.; BONFIELD, W. Biological control of apatite growth in simulated body fluid and human blood serum. **Journal Material Science Material Medicine**, v.19, n. 4, p. 1823 – 1829, abril, 2008. Disponível em: <http://www.springerlink.com/content/c4040v8213k60773/>. Acesso em: 10 maio 2009.

KETTERING, J. D.; TORABINEJAD, M. Cytotoxicity of root canal sealers: a study using HeLa cells and Fibroblasts. **International Endodontic Journal**, v. 17, n. 2, p. 60 – 66, 1984. Disponível em:

<http://www3.interscience.wiley.com/journal/119530648/abstract>.  
Acesso em: 2 janeiro 2010.

KOKUBO, T.; KUSHITANI, H.; SAKKA, S.; KITSUGI, T.; YAMAMURO, T. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W **Journal Biomedicine Material Research**, v.24, n. 6, p. 721-734, 1990.

KOTANI, S.; FUJITA, Y.; KITSUGI, T.; NAKAMURA, T.; YAMAMURO, T.; OHTSUKI, C. ET AL. Bone bonding mechanism of beta-tricalcium phosphate. **Journal Biomed Material Research**, v. 25, n. 10, p. 1303-1315, 1991.

MARQUES, A. P.; REIS, R. L.; HUNT, J. A. The biocompatibility of novel starch-based polymers and composites: in vitro studies. **Biomaterials**, v. 23, n. 6, p. 1471 - 1478, 2002.

OHTSUKI, C.; KOKUBO, T.; YAMAMURO, T. Compositional dependence of bioactivity of glasses in the system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ : its *in vitro* evaluation. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**; v.3, n. 2, p. 119-125, 1992.

OHURA, K.; BOHNER, M.; HARDOUIN, P.; LEMAITRE, J.; PASQUIER, G.; FLAUTRE, B. Resorption of, and bone formation from, new beta-tricalcium phosphate-monocalcium phosphate cements: an in vivo study. **Journal Biomedicine Material Research**, v.30, n. 2, p.193-200, 1996.

OHURA, K.; NAKAMURA, T.; YAMAMURO, T. ET AL. Bioactivity of  $\text{CaO-SiO}_2$  glasses added with various ions. **Journal Materials Science: Materials in Medicine**, v. 3, n. 2, p. 95-100, 1992. Disponível em:  
<http://www.springerlink.com/content/up4748374262/?p=7f91bac008fe4be38378daf03bcb2b41&pi=199>.  
Acesso em 07 janeiro 2010.

ORÉFICE, R. L., PEREIRA, M. M., MANSUR, H. S. Biomateriais **Fundamentos & Aplicações**, 1ª ed., Cultura Médica, Brasil, 2006.

PAIVA, A. O. **Obtenção, caracterização e estudo in vitro do vidro bioativo VH30 e compósitos vidro bioativo/polihidroxibutirato.**

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, 2005.

PANTANO, C. G.; CLARK, A. E.; HENCH, L. L. **Multilayer Corrosion Films on Bioglass Surfaces**. Journal American Ceramic Society, v.57, n. 9, p. 412-413, 1974. Disponível em: <http://www3.interscience.wiley.com/journal/119659647/issue>. Acesso em 7 janeiro 2010.

PEITL, O.; ZANOTTO, E. D.; HENCH, L. L. Highly bioactive  $P_2O_5$ - $Na_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$  glass-ceramics. **Journal of non-crystalline solids**, v. 292, n. 13, p. 115-126, 2001.

PERNOT, F.; ROGIER, R. Phosphate glass-ceramic-cobalt-chromium composite materials. Journal Materials Science, v. 27, n. 11, p. 2914-2921, 1992. Disponível em: <http://www.springerlink.com/content/tl156pr337x27w4v/>. Acesso em: 2 janeiro 2010.

RESENDE, C. X. **Estudo Teórico – Experimental de Duas Soluções para Testes de Bioatividade e Revestimento de Metais**, Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Ciência e Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

ROGERO, S. O.; LUGÃO, A. B.; IKEDA, T. I.; CRUZ, A. S. Teste in vitro de citotoxicidade: Estudo comparativo entre duas metodologias. **Revista Materials Research**, v.6, n.3, p. 317-320, 2003.

SALINAS, A. J.; ROMAN, J.; VALLET-REGI, M.; OLIVEIRA, J. M.; CORREIA, R. N.; FERNANDES, M. H. In vitro bioactivity of glass and glass-ceramics of the  $3CaO \cdot P_2O_5 - CaO \cdot SiO_2 - CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$  system. **Biomaterials**, v.21, n. 3, p. 251, 2000.

SANTOS, L. A. **Desenvolvimento de Cimento de Fosfato de Cálcio para Uso na Área Médico-Odontológica**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

SILVA, S. N.; RESENDE, C. M.; ROCHA, H. A.; BRANCO, J. R. T.; PEREIRA, M. M. Desenvolvimento de recobrimentos Bioativos sobre Ligas Metálicas (Aço Inoxidável 316L e Titânio). Disponível em: [http://www.unilestemg.br/revistaonline/volumes/01/downloads/artigo\\_18.doc](http://www.unilestemg.br/revistaonline/volumes/01/downloads/artigo_18.doc). Acesso em 05 janeiro 2010.

STRNAD, Z. Role of the glass phase in bioactive glass-ceramics. **Biomaterials**, v.13, n. 5, p. 317-321, 1992.

TAKAMORI, E. R. **Estudo in vitro da citotoxicidade do osso bovino misto quimicamente tratado**. Dissertação (Mestrado em Biologia) - Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

TSIOMIS, A. C. **Biovidro Particulado no processo alveolar da mandíbula de cães. Avaliações clínico-cirurgica, radiográfica e histológica**. Dissertação (Mestrado em Medicina veterinária) - Pós-graduação em Medicina Veterinária, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

UO, M.; MIZUNO, M.; KUBOKI, Y.; MAKISHIMA, A.; WATARI, F. Properties and cytotoxicity of water soluble  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  glasses. **Biomaterials**, v.19, n. 24, p. 2277-2284, 1998.

VIDAL, K. A. L. **Estudo da citotoxicidade de três Cimentos Obturadores Endodônticos à base de óxido de zinco e eugenol em cultura de células L929**. Dissertação (Mestrado em Odontologia) - Escola de Odontologia, Universidade do Grande Rio José de Souza Herdy, Duque de Caxias, 2007.

VOGEL, M.; VOIGT, C.; GROSS, U. M.; MULLER-MAI, C. M. In vivo comparison of bioactive glass particles in rabbits. **Biomaterials**, v. 22, n. 4, p. 357-362, 2001.

WALLACE, K. E.; HILL, R. G.; PEMBROKE, J. T.; BROWN, C. J.; HATTON, P. V. Influence of sodium oxide content on bioactive glass properties. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 10, n.12, p. 697-701, 1999. Disponível em:

<http://www.springerlink.com/content/w0120t540l403847/>. Acesso em: 10 janeiro 2010.

WALSH, W. R.; MORBERG, P.; YU, Y.; YANG, J. L.; HAGGARD, W.; SHEATH, P. C. et al. Response of a calcium sulfate bone graft substitute in a confined cancellous defect. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, n. 406, p. 228 – 236, 2004. Disponível em: <http://www.implant.co.za/Dentogen/16.Walsh.pdf>. Acesso em: 10 janeiro 2010.

## CAPÍTULO 8 – Conclusão Geral

O vidro F que contem 51,36% de  $\text{SiO}_2$ , 8,10% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 16,11% de  $\text{CaO}$  e 24,43% de  $\text{Na}_2\text{O}$  em massa mostrou ser o vidro mais adequado para ser utilizado no preparo de vitrocerâmica celular pelo método de espumação direta. Verificou-se que quanto menor a quantidade de agente espumante, no caso,  $\text{CaCO}_3$ , maior era o diâmetro dos poros presentes na estrutura celular, pois quando ocorre a degradação do  $\text{CaCO}_3$  parte do  $\text{CaO}$  é incorporado ao vidro reduzido sua viscosidade o que facilita a fuga do  $\text{CO}_2$  e faz com que a quantidade de poros também seja reduzida. A quantidade ótima de  $\text{CaCO}_3$  que deve ser adicionada é de 2%.

Foi verificado também que o tamanho de partícula do vidro e a pressão de compactação aplicada para preparar o material também afetam as características do material. O tamanho de partícula que forneceu os melhores resultados de acordo com a aplicação sugerida foi o tamanho passante em uma malha de 325mesh, 45  $\mu\text{m}$ . Quando o tamanho de partícula é muito grande também pode favorecer a fuga de  $\text{CO}_2$  e uma alta pressão de compactação pode reduzir muito o tamanho de partícula, o que faz com que aumente a reatividade entre as partículas facilitando a sinterização e a densificação do material. A porosidade da vitrocerâmica preparada com o vidro F por espumação direta, a bioatividade e a resistência mecânica de 12,31 MPa fazem deste material um forte candidato a material de implante, substituto de tecido ósseo.

Através do método da réplica foi possível obter uma vitrocerâmica celular com características mais próximas das esperadas. Além disso, o método da réplica apresentou um menor número de variáveis de processamento, o que faz com que haja uma maior repetibilidade. A vitrocerâmica preparada pelo método da réplica também mostrou ser bioativa, ou seja, depois de implantada ocorre a precipitação de uma camada de HAp na sua superfície que favorece a ligação e aumenta a interação entre a vitrocerâmica implantada e o tecido ósseo, e como não é citotóxica não provocará nenhum tipo de dano às células. Essa vitrocerâmica apresenta uma resistência mecânica inferior à vitrocerâmica preparada por espumação direta, sendo sua resistência média de 2,3 MPa. Entretanto, como é constituída por um material bioativo, logo os poros do material serão preenchidos por



células e posteriormente pelo tecido ósseo. Assim, a resistência mecânica do material aumentará e ele terá condições de desempenhar adequadamente a sua função.